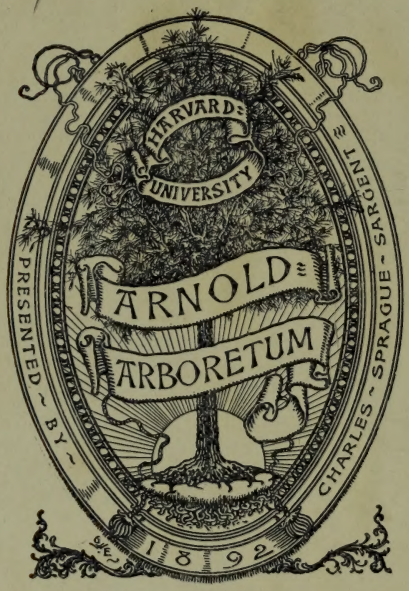
3 2044 106 336 837

Per Neth
A-4



ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

SCIENCES

EXACTES ET NATURELLES

PUBLIÉES PAR

LA SOCIÉTÉ HOLLANDAISE DES SCIENCES à HARLEM,

ET RÉDIGÉES PAR

J. BOSSCHA,
Secrétaire de la Société,

AVEC LA COLLOBORATION DE

MM. **D. Bierens de Haan, C. A. J. A. Oudemans, W. Koster, C. K. Hoffmann** et **J. M. van Bemmelen.**

TOME XXVI.

HARLEM.
LES HÉRITIERS LOOSJES.
1893.

ARNOLD ARBORETUM
HARVARD UNIVERSITY

TABLE DES MATIÈRES.

Programme de la Société Hollandaise des Sciences pour l'année 1892.

W. EINTHOVEN, Sur l'action des muscles bronchiques, étudiée suivant une nouvelle méthode, et sur l'asthme nerveux.....Page 1.

J. D. VAN DER WAALS, La valeur de la pression dans les phases coexistantes de mélanges, notamment des solutions salines.... " 91.

J. D. VAN DER WAALS, La formule de la dissociation électrolytique. " 126.

H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM, Sur la solubilité de cristaux mixtes, spécialement de deux corps isomorphes..... " 137.

H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM, La solubilité des cristaux mixtes de $KClO_3$ et $TlClO_3$..... " 171.

F. A. H. SCHREINEMAKERS, Sur l'équilibre de l'iodure double de potassium et de plomb avec la solution aqueuse..... " 179.

J. C. KONINGSBERGER, Recherches sur la formation de l'amidon chez les angiospermes..... " 217.

TH. W. ENGELMANN, Observations et expériences sur le cœur suspendu..... " 259.

C. VAN WISSELINGH, Sur la lamelle subéreuse et la subérine...Page 305.

J. P. KUENEN, Mesures concernant la surface de van der Waals pour les mélanges d'acide carbonique et de chlorure de méthyle. " 354.

TH. W. ENGELMANN, Le principe du conducteur commun..... " 423.

TH. W. ENGELMANN, Le polyrhéotome rythmique..... " 436.

J. BOSSCHA, Sur un problème relatif à la variation simultanée de courants électriques dans un système de conducteurs linéaires. " 459.

PROGRAMME

DE LA

Société hollandaise des sciences, à Harlem.

ANNÉE 1892.

La Société hollandaise des sciences a tenu, le 21 mai 1892, sa cent-quarantième assemblée générale.

Le Directeur-Président, Jhr. J. W. M. Schorer, dans son discours d'ouverture, rappelle les pertes douloureuses que la Société a faites, au cours de la dernière année, par la mort des directeurs Jhr. P. J. Teding van Berkhout, J. P. van Wickevoort Crommelin et A. van Lennep, des membres nationaux A. Kuenen et F. J. van den Berg, et des membres étrangers C. Nägeli, J. L. A. de Quatrefages, F. Roemer, J. S. Stas, G. B. Airy et E. W. Brücke.

Le Président fait part ensuite de la nomination, comme Directeurs, de MM. A. J. W. Farncombe Sanders, J. E. Henny, Joh. Enschedé Jr. et H. J. Hacke; aux trois premiers, ainsi qu'au membre M. L. A. J. Burgersdijk, qui assistaient pour la première fois à une séance de la Société, il souhaite la bienvenue.

Il mentionne, enfin, que dans l'année écoulée la Société a publié :

Des *Œuvres complètes de Christiaan Huygens*, le Tome quatrième. Du tome cinq, actuellement en préparation, la moitié des feuilles est déjà tirée, et avec elle se trouve achevée aussi

à moitié l'impression de la Correspondance qui précède les Œuvres proprement dites;

Des *Verhandelingen* (Mémoires), la seconde partie du Tome V de la 3ième série, contenant le mémoire couronné de M. J. T. Oudemans;

Des *Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles*, les livraisons 2, 3 et 4 du Tome XXV; la 5ième livraison, dont l'impression a éprouvé quelque retard, paraîtra bientôt. La première livraison du Tome XXVI est prête pour la distribution, la seconde est sous presse.

Au nom de Commission dont la Direction avait demandé l'avis, M. J. M. van Bemmelen lit un rapport sur le mode d'emploi, au profit de la géologie et de la minéralogie, d'une somme à accorder cette année par les Directeurs. En conformité de cet avis et de la proposition des Directeurs, l'Assemblée décide de consacrer la subvention à l'examen minéralogique du sable des dunes et des plages de la Mer du Nord, et d'inviter M. J. W. Retgers à se charger de cette étude, comme suite à ses recherches antérieures sur le même sujet.

MM. H. A. Lorentz, H. Kamerling Onnes et J. D. van der Waals présentent leurs rapports sur deux Mémoires de concours, reçus, le premier, en réponse à la question I du Programme du 1er janvier 1892, formulée en ces termes:

„Déterminer expérimentalement, pour une ou plusieurs matières, l'influence que la compression, dans la direction de la force électromotrice et perpendiculairement à cette direction, exerce sur le pouvoir inducteur spécifique";

le second, en réponse à la question V, ainsi conçue:

„Etudier par la voie expérimentale, pour un métal autre que le fer, la modification que la magnétisation produit dans l'état de la lumière réfléchie".

Tandis que, d'un commun accord, les juges déclaraient qu'il n'y avait pas lieu d'accorder de prix au premier de ces Mémoires, ils recommandaient, avec la même unanimité, de couronner le second. En conséquence, il est décidé, sur la proposition des

Directeurs, de décerner la médaille d'or à l'auteur de ce travail : M. P. Zeeman, à Leiden,

A M. H A. Lorentz, qui avait proposé la question, est attribuée la médaille d'argent.

L'assemblée arrête ensuite quelques nouveaux sujets de prix et nomme membres étrangers de la Société :

MM. W. Spring, à Liège,
S. Schwendener, à Berlin,
A. Favaro, à Padoue,
H. Poincaré, à Paris,
H. C. Vogel, à Potsdam, et
L. Boltzmann, à Munich.

QUESTIONS MISES AU CONCOURS.

Jusqu'au 1er janvier 1893.

I. Donner une théorie moléculaire du frottement interne pour les gaz qui s'écartent de la loi de Boyle, et aussi, s'il est possible, pour les liquides.

II. Après les recherches de M. Hertz, il est devenu très important de connaître la durée des vibrations électriques qui peuvent avoir lieu dans des conducteurs de différentes formes. La Société demande, en conséquence, que cette durée soit déduite, pour quelques cas, des équations du mouvement, ou bien, que les méthodes pouvant conduire à ce but fassent l'objet d'une étude spéciale.

III. Essayer l'inoculation du *Viscum album* sur les pommiers et les poiriers, sur les tilleuls et les peupliers, et chercher les raisons qui déterminent la préférence de ce parasite pour certaines espèces d'arbres.

IV. Soumettre à un examen critique les différentes opinions émises sur la structure et le mode d'accroissement de la paroi cellulaire, en ayant égard à la continuité, observée dans quelques cas, du protoplasma de cellules adjacentes.

V. Eclairer, par de nouvelles expériences, la faculté reproductrice des parties de plantes et la polarité qu'on y observe.

VI. Lorsque des flacons contenant des dissolutions de produits chimiques sont laissés longtemps en repos, il s'y développe fréquemment des organismes inférieurs, — d'ordinaire sous la forme de filaments, — dont la présence, vu la nature de ces dissolutions, peut causer de la surprise. On demande l'étude biologique de une ou plusieurs espèces vivant dans ces conditions insolites, étude portant en premier lieu sur leur nutrition et sur la manière dont elles se comportent vis-à-vis des dissolutions concentrées de sels, d'acides et d'alcalis.

VII. On demande, au sujet de la signification des peptones pour la circulation de l'azote dans la plante, un travail comprenant à la fois l'exposition raisonnée des résultats déjà acquis et la relation d'expériences nouvelles.

VIII. Même après les recherches de M. Winogradsky et de M. Frankland, il reste encore beaucoup d'obscurité au sujet de l'oxydation que les sels ammoniacaux subissent dans la terre et d'où résulte leur transformation en nitrates. La Société désire que les expériences de ces deux savants soient répétées et qu'on résolve la question de savoir si les microbes découverts par eux existent dans le sol de la Néerlande.

IX. Jusqu'ici, on n'a pas réussi à déceler le gaz des marais (méthane) comme produit de la vie de bactéries cultivées à l'état pur. La Société demande des recherches concernant l'organisme éventuellement impliqué dans la production de ce gaz, ou concernant les conditions dans lesquelles celui-ci se forme, s'il était reconnu que la vie n'a qu'une influence indirecte sur le phénomène. De nouvelles données seront en outre recueillies sur le dégagement du gaz des marais par le fumier, dégagement observé par des savants français.

X. Dans l'ensilage des fourrages verts, il est possible d'amener et de maintenir la masse à un degré d'acidification plus ou moins élevé, ce qui donne lieu à l'ensilage *doux* et à l'ensilage *aigre*. On demande l'étude bactériologique des mi-

crobes impliqués dans ces phénomènes, et des données exactes quant aux variations, en rapport avec la température et le temps, de la proportion de sucre et du degré d'acidité.

XI. La Société demande des recherches sur le développement des Triclades.

XII. La Société demande des recherches sur le développement de la rate.

Jusqu'au 1er janvier 1894.

I. La Société demande un exposé des méthodes aujourd'hui en usage pour ennoblir les plantes d'ornement et en obtenir des variétés nouvelles; cet exposé sera appuyé, autant que possible, d'exemples décrits en détail.

II. Faire des recherches sur la situation relative des points aréolaires et des rayons médullaires dans le bois, en vue de décider jusqu'à quel point on peut regarder comme anatomiquement justifiées les questions actuellement pendantes sur le rôle des rayons médullaires dans le mouvement de l'eau dans les plantes.

III. On demande une étude anatomique comparée au sujet de l'innervation des muscles du larynx chez les mammifères.

IV. On demande une étude anatomique comparée des glandes s'ouvrant dans la cavité buccale (glandes salivaires, glandes labiales, etc.) chez les mammifères.

V. Déterminer, pour au moins trois formes animales vivant dans les eaux saumâtres de notre pays, l'influence qu'un changement des conditions biologiques a exercée tant sur les caractères extérieurs que sur la constitution interne.

VI. Elucider, par des recherches, la question de savoir si des bactéries pathogènes pour l'homme peuvent vivre et se multiplier dans les rivières de la zone tempérée, en Europe.

VII. Nonobstant le grand nombre des travaux relatifs à la chaleur de dissolution des sels (acides, bases, etc), cette partie de la thermochimie présente encore bien des lacunes.

Pour l'application de la thermodynamique à cette classe de phénomènes, il est nécessaire de connaître la chaleur de dissolution pour des solutions beaucoup plus concentrées que celles employées jusqu'ici dans les déterminations faites sur des matières très solubles.

En outre, aucun compte n'a été tenu jusqu'à présent de la possibilité de l'existence de deux sortes de solutions, saturées par rapport à un même hydrate; enfin, dans les cas où la substance peut former plus de un hydrate, souvent rien ne garantit que l'hydrate ayant servi aux déterminations était une matière simple.

La Société demande, en conséquence, des recherches systématiques et détaillées concernant les chaleurs de dissolution tant de sels (acides, bases) qui ne contractent pas de combinaison fixe avec l'eau, que de sels pouvant former un ou plusieurs hydrates. L'examen devrait porter aussi bien sur des matières de grande que de faible solubilité, et, pour chacun des deux groupes, s'étendre des plus fortes concentrations possibles des dissolutions jusqu'aux dilutions où la limite de l'action thermique est atteinte.

La Société désirerait obtenir un résumé d'observations anciennes et nouvelles, tel que 1° le caractère général de la ligne qui représente la chaleur de dissolution en fonction de la concentration de la solution, devienne mieux connu qu'il ne l'était jusqu'à ce jour; que 2° il en ressorte, si possible, — en tenant compte de l'influence de la température — quelques conséquences relativement à la forme des lignes de solubilité; et que 3° un pas soit peut-être fait vers une notion plus claire du phénomène de la dissolution, en rapport avec les théories sur l'union et le dédoublement de molécules dans la solution.

VIII. M. Alexejew à déterminé (Wied. *Ann.*, 1886, Bd, XXVIII) des températures de mélange critiques pour différents mélanges de deux matières, ainsi que la composition de phases coexistantes à des températures qui se trouvent, ou bien au-dessous, ou bien au-dessus des températures de mélange cri-

tiques, suivant que cette température critique est une limite inférieure ou supérieure pour le mélange parfait.

La Société demande des recherches expérimentales au sujet de l'influence de la pression sur ce phénomène.

IX. F. Kaiser a montré que, dans le micromètre à double image d'Airy, il n'existe pas de proportionnalité exacte entre la distance mesurée et la valeur trouvée pour elle en tours de la vis.

Dans les exemplaires de cet instrument qui ont été construits par la maison Troughton et Simms, les lentilles 1 et 4 — comptées à partir de l'objectif — sont équi-convexes, la 2me, fendue, est équi-concave, la 3me est plan-convexe, et toutes les quatre sont faites de la même sorte de verre.

On demande de modifier cet instrument de telle façon que la proportionnalité en question y soit obtenue, soit en changeant la forme des lentilles, soit en employant plus d'une sorte de verre, soit par d'autres moyens.

X. Soumettre à un examen comparé et critique les différents systèmes d'algèbre géométrique (Grassmann, Hamilton, Möbius, Cauchy, Gibbs), en ce qui concerne leur application à la mécanique et à la physique mathématique.

La Société recommande aux concurrents d'abréger autant que possible leurs mémoires, en omettant tout ce qui n'a pas un rapport direct avec la question proposée. Elle désire que la clarté soit unie à la concision, et que les propositions bien établies soient nettement distinguées de celles qui reposent sur des fondements moins solides.

Elle rappelle, en outre, qu'aucun mémoire écrit de la main de l'auteur ne sera admis au concours, et que même, une médaille eût-elle été adjugée, la remise n'en pourrait avoir lieu, si la main de l'auteur venait à être reconnue, entre-temps, dans le travail couronné.

Les plis cachetés des mémoires non couronnés seront détruits sans avoir été ouverts, à moins que le travail présenté ne soit qu'une copie d'ouvrages imprimés, auquel cas le nom de l'auteur sera divulgué.

Tout Membre de la Société a le droit de prendre part au concours, à condition que son mémoire, ainsi que le pli, soient marqués de la lettre L.

Le prix offert pour une réponse satisfaisante à chacune des questions proposées, consiste, au choix de l'auteur, en une *médaille d'or* frappée au coin ordinaire de la Société et portant le nom de l'auteur et le millésime, ou en une somme de *cent-cinquante florins;* une prime supplémentaire de *cent-cinquante florins* pourra être accordée si le mémoire en est jugé digne.

Le concurrent qui remportera le prix ne pourra faire imprimer le mémoire couronné, soit séparément, soit dans quelque autre ouvrage, sans en avoir obtenu l'autorisation expresse de la Société.

Les mémoires, écrits lisiblement, en *hollandais*, *français*, *latin*, *anglais*, *italien* ou *allemand* (mais non en caractères allemands), doivent être accompagnés d'un pli cacheté renfermant le nom de l'auteur, et envoyés franco au Secrétaire de la Société, le professeur J. Bosscha, à Harlem.

TOME XXVI. 1re Livraison.

ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

SCIENCES EXACTES ET NATURELLES

PUBLIÉES PAR

LA SOCIÉTÉ HOLLANDAISE DES SCIENCES À HARLEM,

ET RÉDIGÉES PAR

J. BOSSCHA,

SECRÉTAIRE DE LA SOCIÉTÉ,

AVEC LA COLLABORATION DE

MM. **D. Bierens de Haan, C. A. J. A. Oudemans, W. Koster, C. K. Hoffmann et J. M. van Bemmelen.**

La 5ième livraison du Tome XXV paraîtra prochainement.

HARLEM
LES HÉRITIERS LOOSJES.
1892.

PARIS
GAUTHIER-VILLARS.

LEIPSIG
G. E. SCHULZE.

ARCHIVES NÉERLANDAISES
DES
Sciences exactes et naturelles.

SUR L'ACTION DES MUSCLES BRONCHIQUES,

ÉTUDIÉE SUIVANT UNE NOUVELLE MÉTHODE, ET SUR L'ASTHME NERVEUX;

PAR

W. EINTHOVEN.

INTRODUCTION.

La méthode qui sera exposée ci-dessous, pour l'étude de l'action des muscles bronchiques, a surpassé les espérances que j'avais conçues quant à son utilité pratique. En exactitude et en sensibilité, elle est supérieure à la plupart des autres méthodes employées dans les recherches sur l'action des muscles lisses, et elle peut rivaliser avec la mesure de la pression du sang, qui de toutes ces méthodes est la meilleure.

A quelques égards elle l'emporte même sur cette dernière; car, tandis que la pression du sang dépend généralement de plusieurs facteurs et doit donc être souvent une mesure inexacte de l'état de contraction des vaisseaux sanguins, la méthode en question donne le moyen d'étudier avec précision, chez un groupe de muscles lisses, la manière dont ceux-ci se contractent et, en général, leur réaction à différentes influences, soit directes, soit indirectes. C'est ainsi qu'elle permet d'attaquer les questions concernant, par exemple, les effets de l'excitation nerveuse, le temps perdu, la fatigue, l'influence des gaz et des poisons.

Relativement à l'action des muscles bronchiques en particulier, nos connaissances sont encore très restreintes. C'est à peine si l'on a pu démontrer quelque chose de plus que leur contraction sous l'influence de l'excitation des nerfs. Quant à leur importance pour l'homme sain ou malade, elle reste entourée d'obscurité, et il est surtout remarquable que beaucoup de cliniciens, notamment ceux qui sont partisans de la théorie du spasme bronchique dans l'asthme, taxent très haut l'influence de la contraction des muscles bronchiques sur le mécanisme de la respiration, tandis que cette même influence est jugée très faible par presque tous les expérimentateurs.

Ces incertitudes s'expliquent par l'insuffisance des méthodes dont on a fait usage jusqu'ici dans les expériences sur les animaux.

Voici quelle sera la division de notre travail:

I. Aperçu des recherches antérieures.
II. Methode d'expérimentation de l'auteur.
III. Influence de l'excitation du bout périphérique du nerf vague sur la contraction des muscles bronchiques.
IV. Pression du sang et pression intrapulmonaire.
V. Tonus des nerfs vagues; excitation réflexe des vagues; contractions rhythmiques et excitabilité directe des muscles bronchiques.
VI. Existe-t-il des bronchodilatateurs ?
VII. Influence de l'inhalation de quelques gaz.
VIII. Action de quelques poisons.
IX. Asthme nerveux.
X. Conclusion.

Je suis convaincu qu'en dehors des questions traitées il en reste encore nombre d'autres, dont la solution pourrait être essayée avec fruit. Cela s'applique surtout aux chapitres relatifs à l'influence de l'excitation indirecte des nerfs vagues et à celle des gaz et des poisons. En outre, toutes mes expériences n'ont été faites que sur une seule espèce animale, le chien.

Tout en espérant avoir plus tard l'occasion de donner un complément à mon travail, je tiens à communiquer ici les recherches exécutées jusqu'à ce jour comme formant un ensemble assez bien circonscrit.

CHAPITRE I.

Aperçu des recherches antérieures.

Il serait superflu de décrire séparément toutes les observations et les expériences faites antérieurement. Celles des auteurs anciens se trouvent mentionnées dans les aperçus historiques étendus donnés par M. Gerlach [1]) et par MM. Riegel et Edinger [2]).

Les recherches ont presque toutes eu lieu suivant des méthodes très analogues. Un lapin ou un chien ayant été tué, les deux cavités pleurales sont ouvertes, ou bien les poumons sont extraits du corps, et un manomètre est relié à la trachée. L'ascension et l'abaissement du manomètre doivent faire connaître les variations de l'état de contraction des muscles lisses dans les poumons.

---

[1]) Leo Gerlach, *Ueber die Beziehungen der N. vagi zu den glatten Muskelfasern der Lunge*, dans *Arch. f. die gesammte Physiol.*, XIII, p. 491.

[2]) Franz Riegel u. Ludwig Edinger, *Experimentelle Untersuchungen zur Lehre vom Asthma*, dans *Zeitschr. f. klinische Medicin*, V, p. 413.

On pourra encore consulter, pour renseignements bibliographiques: Wintrich, *Der vitale Tonus und die Elasticität der Lungen*, dans Virchow, *Handbuch der spec. Pathol. u. Therap.*, T. V, part. 1, p. 189 et suiv.

Franz Riegel, *Krankheiten der Trachea und der Bronchien*, dans von Ziemssen, *Handbuch der spec. Path. u. Therap.*, T. IV, 2de moitié, p. 246.

Paul Bert [1]) substitua au manomètre un tambour enregistreur, et M. Schiff [2]) plaça sur les poumons excisés un petit disque métallique brillant, dont il contrôlait les mouvements à l'aide d'une lunette.

Fig. 1.

Paul Bert, Fig. 92[3]. Effet de la contraction pulmonaire. — Excitation du nerf pneumogastrique.

Le changement apporté à la méthode par M. Gerlach [3]) donne une faible amélioration. Au lieu de mettre l'animal à mort, il le paralyse par le curare, mais, quant au reste, il procède de la même manière. Le défaut de ce mode d'expérimentation gît dans l'agitation du manomètre, qui à chaque battement du cœur exécute des oscillations. Celles-ci rendent impossible toute lecture exacte, et elles font à la valeur des résultats un tort d'autant plus grand que la contraction des muscles bronchiques ne détermine qu'une ascension très faible.

Notre compatriote Mac Gillavry [4]) opéra suivant une méthode toute différente. Ayant ouvert la cavité thoracique d'un lapin récemment tué, il pratiqua, avec une aiguille, de petits

---

[1]) Paul Bert, *Leçons sur la physiologie comparée de la respiration*, Paris, 1870, p. 375.

[2]) M. Schiff, *Einfluss des Vagus auf die Lungenbläschen*, dans *Arch. f. d. gesammte Physiol.*, IV, p. 226.

[3]) *loc. cit.*

[4]) Th. H. Mac Gillavry, *De invloed van bronchiaalkramp op de ademhaling*, dans *Weekbl. van het Nederl. Tijdschr. v. Geneesk.*, 1876, p. 629. — *L'influence du spasme bronchique sur la respiration*, dans *Arch. néerl. d. sc. ex. et nat.*, T. XII, p. 445.

trous dans la surface des poumons. Ensuite il envoya dans la trachée, à l'aide d'un tube en caoutchouc, de l'air, qui pouvait s'échapper par les petits trous. Les bronches étaient ainsi traversées par un courant d'air continu, dont la pression s'observait, latéralement, sur un manomètre à eau. Un accroissement de résistance dans les poumons se traduisait immédiatement par une ascension du liquide dans le manomètre.

Malheureusement, les expériences sur des lapins vivants présentèrent de grandes difficultés, de sorte qu'elles fournirent des résultats moins bons que ceux obtenus avec des animaux récemment tués.

Une autre voie a été suivie par MM. Roy et Brown [1]), qui étudièrent le resserrement d'une bronche unique, prise séparément. A cet effet, ils obturaient une bronche de 2e ou 3e grandeur au moyen d'une vésicule qui, fixée à un tube de verre, avait été amenée à l'intérieur le long de la trachée. A l'autre extrémité du tube de verre était relié un oncographe [2]), par lequel s'enregistraient les variations de volume de la vésicule.

Au dire des auteurs, les courbes présentent des élévations et des dépressions suivant le même rhythme que les mouvements respiratoires, ce qui leur donne une certaine complication. Jusqu'à quel point la méthode a néanmoins pu rendre de bons services, c'est ce qui est difficile de dire vu que dans leurs publications, au moins dans celles que j'ai eues sous les yeux, MM. Roy et Brown n'ont pas reproduit les tracés

---

[1]) C. S. Roy et Graham Brown, *On bronchial contraction*, dans *Proceedings of the Physiological Society*, 1885, p. XXI, et dans *The Journal of physiology*, Vol. VI.

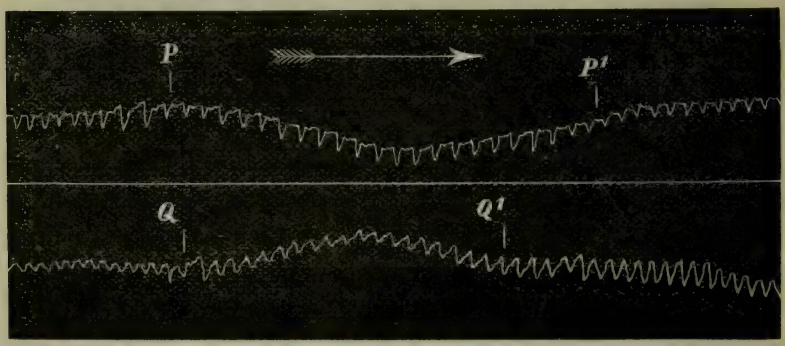
Voir aussi: Brown, *On the innervation of the bronchi*, dans *Edinb. medic. journal* 1885/2, Vol, 31, p. 255.

[2]) Appareil permettant d'enregistrer des changements de volume. De construction diverse, il a en principe beaucoup d'analogie avec le tambour enregistreur de M. Marey (*The journal of physiology*, III, p. 206).

obtenus [1]). Quelques-uns des résultats auxquels je suis arrivé s'accordent avec ceux des deux savants anglais; pour d'autres, il y a désaccord.

La méthode de M. Sandmann [2]) est la même que celle de M. Gerlach, à cela près qu'au lieu d'un manomètre il prend un tambour enregistreur [3]). Les résultats obtenus par M. Sandmann sont variables.

Fig. 2.



Sandmann Fig. 5 et 6. Injection d'atropine.

PP^1 Excitation du bout périphérique du nerf pneumogastrique; distance des bobines 8 cm. Dilatation.

QQ^1 Excitation du bout périphérique du nerf pneumogastrique; distance des bobines: 12 cm. Contraction.

Il pense [4]) *„qu'on a affaire ici à un mécanisme extrêmement délicat, susceptible d'être endommagé par une foule d'influences. J'ai remarqué,"* dit il plus loin, *„qu'avec le même animal et dans la même expérience j'obtenais des résultats tantôt positifs et tantôt négatifs."*

[1]) J'ignore s'il existe quelque part des figures de ces tracés. M. Sandmann dit (*Archiv f. Physiol.*, 1890, p. 253) que, „malgré toutes les peines qu'il s'est données," il n'a pas réussi à les voir.

[2]) *loc. cit.*

[3]) Une méthode semblable a aussi été appliquée par M. Bokai. Il ne faisait pas usage, paraît-il, de curare, mais ouvrait la cage thoracique Son travail ne m'est connu que par les *Jahresberichte* de Hofmann et Schwalbe, T. IX, *Literatur*, 1880, p. 79. Ce travail a paru en hongrois.

[4]) *loc. cit.*, p. 255.

M. Nicaise [1]) a étudié les mouvements spontanés de la trachée et des grosses bronches; il mesura le diamètre de ces conduits pendant l'inspiration et l'expiration naturelles, et put aussi enregistrer les variations de volume de la trachée.

Nous devons nous occuper plus spécialement des expériences de M. Fr. Franck [2]), qui, à l'occasion de recherches étendues sur les fonctions motrices du cerveau, sur les névroses réflexes d'origine nasale et sur les dyspnées réflexes d'origine cardio-aortique, a aussi étudié le spasme bronchique.

M. Franck pratique chez des chiens curarisés la respiration artificielle et enregistre leurs mouvements respiratoires. Dès que les bronchioles se resserrent et opposent une grande résistance à l'insufflation pulmonaire, l'amplitude de ces mouvements décroit. En même temps que les mouvements respiratoires, il enregistre aussi les variations de la pression pleurale. Celles-ci également seront modifiées par la contraction des muscles bronchiques.

La valeur des résultats obtenus par ces deux voies peut être appréciée à l'inspection des courbes décrites. De celles-ci je ne suis parvenu à voir que deux figures, dont la plus complète se trouve reproduite ci-dessous.

Ces figures ne peuvent plaider pour la sensibilité de la méthode. Dans le travail d'ailleurs si intéressant de M. Frank, cette sensibilité doit, à mon avis, avoir été insuffisante pour l'étude de l'influence de diverses excitations sur la contraction des bronches.

---

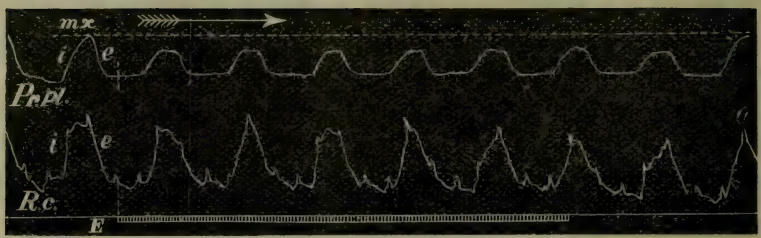
[1]) Nicaise, *Physiologie de la trachée et des bronches*, dans *Revue de médecine*, 1889, IX, p. 960. Voir aussi: *Comptes rendus de l'Acad. des Sc.* 1889, Tome 109 p. 573.

[2]) François Franck, *Leçons sur les fonctions motrices du cerveau*, Paris, 1887, p. 145.

Id., *Contribution à l'étude expérimentale des névroses réflexes d'origine nasale*, dans *Arch. de physiol. norm. et path.*, 1889, p. 538.

Id., *Recherches expérimentales sur le spasme bronchique et vaso-pulmonaire dans les irritations cardio-aortiques*, dans *Arch. de Physiol. norm et path.*, 1890, p. 546.

Fig. 3.



Fr. Franck. *Leçons sur les fonctions motrices* etc. Fig. 56. Augmentation de l'aspiration pleurale (Pr. pl.) en même temps que diminution des expansions respiratoires (R. c.) sous l'influence du spasme bronchique.

E. Excitation du bout central d'un pneumogastrique.

mx. Ligne des maxima de la pression pleurale.

Autant qu'il m'est permis d'en juger par les comptes rendus des séances de la Société de Biologie [1]), M. Chauveau et M. Dastre se sont déjà prononcés dans le même sens et ont émis l'opinion, à laquelle je souscris volontiers, que l'importance du spasme bronchique dans différents troubles respiratoires a été taxée trop bas par M. Franck.

M. Chauveau [2]) lui-même rapporte que chez les chevaux la respiration devient complètement silencieuse à la suite de la section des nerfs pneumogastriques. Lorsque la section n'intéresse qu'un seul de ces nerfs le murmure vésiculaire cesse complètement du côté de la section et s'affaiblit de l'autre côté. M. Chauveau a aussi présenté quelques tracés propres à démontrer la contraction des muscles bronchiques chez le cheval.

A mon grand regret, je n'ai pu prendre connaissance de ces tracés, pas plus que je n'ai réussi à trouver quelque part une description de la méthode appliquée par M. Chauveau.

Semblable, en principe, à l'une des deux méthodes de

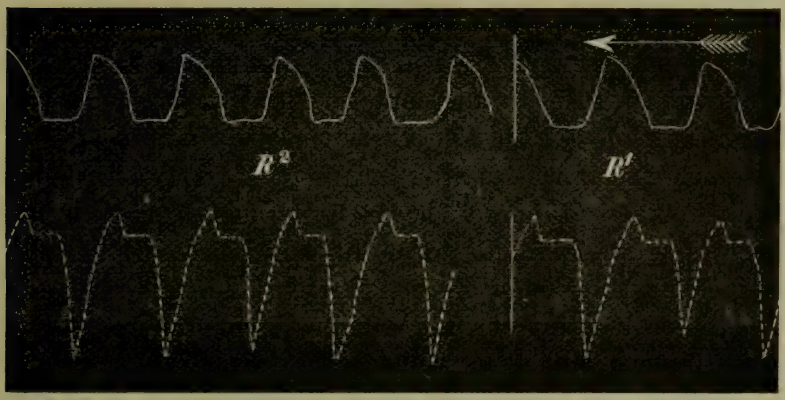
---

[1]) Société de Biologie, séances du 23 mars et du 6 avril 1889, dans *Semaine médicale*, 1889, p. 101 et 117.

[2]) *loc. cit.*, Séance du 6 avril.

M. Franck, est celle dont s'est servi M. Lazarus [1]). Celui-ci chercha à entretenir la respiration artificielle de telle sorte qu'à chaque inspiration l'air insufflé dans les poumons fût à la même pression. Les volumes d'air introduits furent mesurés et enregistrés. Le principe de la méthode est correct, mais l'application en laissa à désirer. Comme valeur, les résultats de M. Lazarus doivent céder le pas à ceux de beaucoup d'observateurs antérieurs.

Fig. 4.



Lazarus, Pl. I. La ligne pleine correspond aux oscillations inspiratoires, la ligne ponctuée aux oscilllations expiratoires. Excitation du bout périphérique du nerf pneumogastrique. R^1 avant, R^2 pendant l'excitation.

Je citerai encore, comme se rattachant étroitement au sujet qui nous occupe, les recherches de MM. Riegel et Edinger et celles de MM. von Basch et Grossmann. Mais du travail des deux premiers il sera parlé au Chapitre IX, et de celui des deux autres au Chapitre IV, de sorte que nous pouvons clore ici nos annotations historiques.

---

[1]) Julius Lazarus, *Ueber Reflexe von der Nasenschleimhaut auf die Bronchiollumina*, dans *Arch. für Physiol*, 1891, p. 19.

CHAPITRE II.

Méthode d'expérimentation de l'auteur.

Un chien est paralysé par le curare, ou bien, au moyen de l'ouverture de la cage thoracique, on empêche ses mouvements respiratoires d'agir sur les poumons. La respiration est entretenue artificiellement, en insufflant dans les poumons, à chaque inspiration, un volume d'air constant, qui s'échappe lors de l'expiration; la pression intrapulmonaire est chaque fois mesurée.

Le volume constant d'air est insufflé dans les poumons à l'aide d'une seringue *S* (voir Pl. I, fig. 1), dont le piston reçoit son mouvement alternatif de l'excentrique d'une roue. Une couple de soupapes convenablement disposées, *A* et *B*, ont pour effet de ne laisser inspirer que de l'air pur, tandis qu'un robinet *C*, dont le levier est actionné par un second excentrique de la roue, permet à l'air expiré de s'échapper régulièrement au dehors.

La pression intrapulmonaire est mesurée par un manomètre enregistreur *E*, qui, grâce à une disposition spéciale, n'indique la pression que dans une phase déterminée de la période respiratoire, de la même manière que le rhéotome différentiel ne mesure que dans une phase déterminée de la variation électrique la différence de potentiel entre deux points d'un muscle ou d'un nerf.

Il est aisé de faire comprendre la disposition spéciale du manomètre [1]), qui constitue une partie essentielle de tout l'appareil. Le tube qui le relie à la trachée du chien est muni d'un robinet. Au moyen d'un troisième excentrique de la roue, ce robinet est, à chaque inspiration et toujours exactement dans la même phase de l'inspiration, ouvert pendant un temps très

---

[1]) Par analogie avec le nom donné à l'appareil de Bernstein, j'aurais bien voulu appeler le mien *manomètre différentiel*. Mais cette désignation pourrait donner lieu à confusion, vu qu'elle est déjà en usage pour deux manomètres tout différents.

court, pour se refermer immédiatement après. La fig. 2, Pl. I, montre de quelle manière l'excentrique manœuvre le robinet. A la roue *R* est fixé concentriquement un disque *P*, qui présente à son pourtour 12 ouvertures, placées à égale distance l'une de l'autre. Une goupille peut être vissée dans chacune de ces ouvertures.

Dans la figure, les ouvertures sont numérotées et la goupille *O* occupe le trou n°. 4. Lorsque la roue tourne, cette goupille vient heurter une tige *NN*, recourbée à angle droit et fixée au robinet *D*. Sous l'action de ce choc, le robinet s'ouvre subitement. Mais dès que la goupille *O* est passée, un ressort *Q* referme le robinet et ramène la tige *NN* dans sa position primitive. A chaque révolution complète de la roue, le mouvement indiqué se répète.

Si la goupille *O* ne se trouve pas au n°. 4, mais dans une autre ouverture, le même effet se produit, mais pour une autre position de la roue. Les douze ouvertures donnent donc le moyen de mesurer la pression dans douze phases différentes de la période respiratoire.

Le dispositif tout entier est mis en jeu par un petit moteur à eau de la force de $\frac{1}{20}$ de cheval, tel qu'on en trouve actuellement dans presque tous les laboratoires. L'emploi de ces moteurs offre, en général, l'inconvénient qu'avec une faible dépense d'eau le mouvement est très irrégulier. Désire-t-on une marche uniforme, il faut ordinairement augmenter de beaucoup la consommation d'eau, et parfois la porter au triple ou au quadruple de ce qui est nécessaire pour la quantité de travail utile produit.

Pour les recherches que j'avais en vue, la régularité du mouvement était une condition essentielle, car, si une augmentation de résistance dans les poumons retardait le mouvement respiratoire, la mesure de la pression intrapulmonaire serait manquée.

En conséquence, j'adaptai à mon appareil un lourd volant en fer, de $1^{m},30$ de diamètre, qui tournait sur pointes avec

un frottement extrêmement faible et obviait d'une manière complètement satisfaisante à l'inconvénient signalé.

Peut-être n'est-il pas déplacé de mentionner encore quelques autres particularités. L'attirail était des plus simples. Pour l'injection de l'air, je me servais d'une seringue ordinaire à clystère, dont le piston avait été remplacé par un disque pourvu de deux morceaux recourbés de cuir foulé; les soupapes étaient formées de deux larges rondelles de baudruche, et pour robinets j'avais choisi deux grands robinets à vapeur. Tous les tubes de l'appareil étaient larges, placés dans une position plus ou moins inclinée, et munis, en leurs points les plus bas, de petits réservoirs où pouvait se rassembler la vapeur d'eau condensée.

Le manomètre servant à mesurer la pression intrapulmonaire consistait en un tube de verre rempli de mercure, de la forme indiquée par les fig. 1 et 2, Pl I. En E^1 le tube a 14^{mm} de largeur, en E 56^{mm}. Les mouvements du mercure, amplifiés plus de 11 fois par un levier, s'inscrivaient sur un cylindre tournant. A la fin de chaque expérience, les valeurs absolues du tracé décrit étaient lues, en millimètres de pression d'eau, sur un long manomètre à eau.

Pour la mesure de la pression du sang, j'employais le kymographion de Fick, dont le tube, rempli de liquide, était fixé par une ligature dans la carotide. A l'origine, les ondes des pulsations cardiaques étaient amoindries à l'aide d'un robinet inséré dans le tube; mais bientôt je renonçai à faire usage de ce robinet, à cause d'inconvénients pratiques. Les fig. 1, et 2, Pl II, montrent quelques-uns des tracés obtenus alors que le robinet fonctionnait encore.

Finalement, je noterai qu'au kymographion était relié un manomètre ordinaire à mercure, sur lequel, après chaque expérience, on pouvait lire, en millimètres de mercure, les valeurs absolues des tracés de la pression du sang.

CHAPITRE III.

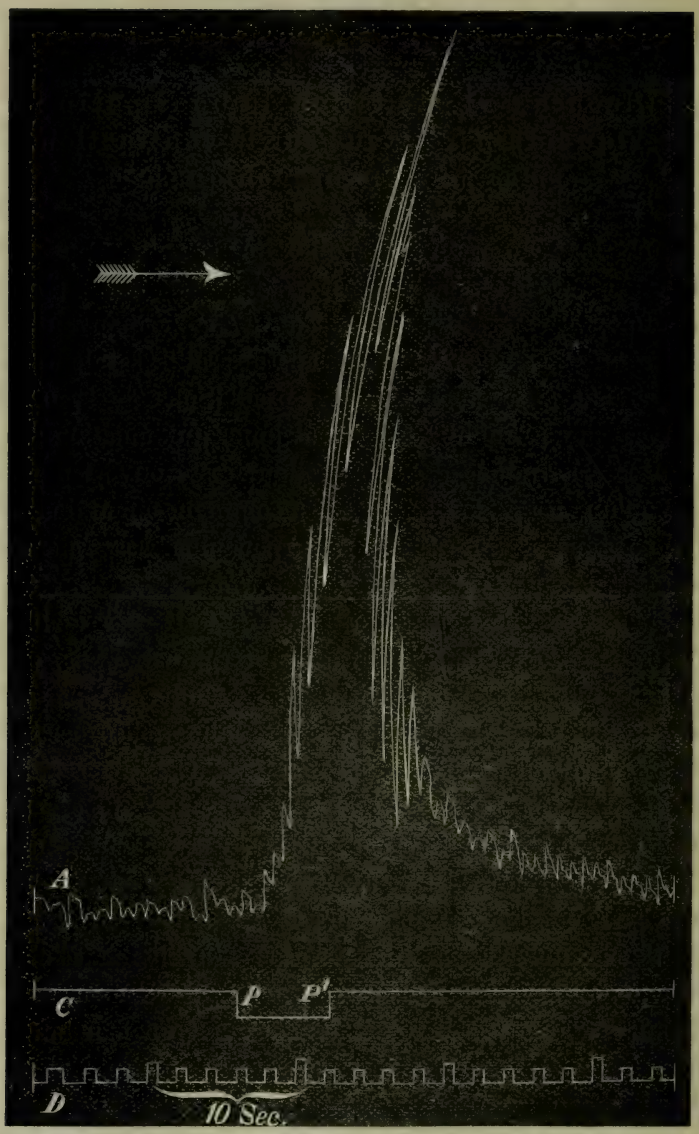
Influence de l'excitation du bout périphérique du nerf vague sur la contraction des muscles bronchiques.

Lorsque la respiration est régulièrement entretenue suivant la méthode qui vient d'être exposée, le manomètre de la pression intrapulmonaire inscrit une courbe, qui à chaque mouvement respiratoire présente une ou plusieurs petites saillies et dépressions. Ces accidents correspondent à des oscillations de la pression, dues à ce que le robinet manométrique, qui fonctionne dans une phase déterminée de l'inspiration, reste ouvert plus longtemps qu'un instant indivisible. Au commencement de l'ouverture du robinet, la pression est un peu plus basse ; elle s'élève légèrement lorsque le robinet va se fermer.

On peut notablement réduire l'amplitude des oscillations en diminuant le temps d'ouverture du robinet. Mais, comme il en résulterait à peine quelque avantage, tandis que, par contre, un changement dans la pression intrapulmonoire, occasionné par l'une ou l'autre influence particulière, ne serait pas indiqué aussi rapidement, nous prenons notre parti de ces petites ondulations passablement régulières. Elles se composent avec les oscillations propres du mercure et peut-être aussi avec des variations de pression intrapulmonaire dues à l'action cardiaque ; vu, toutefois, qu'elles ne touchent pas essentiellement l'objet de nos recherches, je m'abstiens de tout détail relatif à leurs formes.

Lorsqu'on embrasse de l'œil une portion un peu longue de la ligne, on la voit à peu près droite et horizontale, ce qui prouve que la pression intrapulmonaire reste sensiblement constante. Mais dès qu'une influence particulière se fait sentir, la courbe change de direction. C'est ainsi, par exemple, que la pression intrapulmonaire s'élève (voir fig. 5) quand le bout périphérique du nerf vague est excité.

Fig. 5.



Rétrécissement des bronches produit par l'excitation des nerfs pneumogastriques. Injection dans la veine jugulaire de 10 mgr. de curare. Thorax non ouvert.

A pression intrapulmonaire. — *C* excitation électrique des bouts périphériques des deux nerfs pneumogastriques; distance des bobines 9 cm. *P* commencement, *P'* fin de l'excitation. — *D* ligne des secondes.

Occupons-nous plus spécialement de cette élévation de la pression intrapulmonaire, et considérons successivement, dans les tracés inscrits :

a. le degré de surélévation,

b. l'intervalle entre le moment de l'excitation et celui de l'ascension (période d'excitation latente),

c. le mode d'élévation et d'abaissement, c'est-à-dire, la forme des tracés.

A. Le degré de surélévation de la pression intrapulmonaire à la suite de l'excitation des nerfs vagues.

Bien que les chiens, à la suite de l'excitation du bout périphérique de l'un ou des deux nerfs vagues sectionnés aient tous, *sans exception* [1]), montré une augmentation de la pression intrapulmonaire, le degré de cette surélévation fut différent dans les différents cas.

En premier lieu, une partie de ces différences est imputable à l'application plus ou moins rigoureuse de la méthode. Pour que la surélévation de la pression respiratoire, à la suite du resserrement des bronches, soit aussi grande que possible, les excentriques doivent être convenablement ajustés ; la phase du mouvement respiratoire, dans laquelle se mesure la pression, doit être bien choisie ; la fréquence des mouvements respiratoires doit être réglée ; et à chaque inspiration la seringue doit insuffler dans les poumons de l'animal la quantité appropriée d'air, quantité qui, pour des chiens de taille différente, doit varier de l'un à l'autre. Enfin, et surtout, il faut que les poumons puissent, lors de l'expiration, s'affaisser suffisamment, ce qui s'obtient en donnant une position convenable au robinet de sortie.

Je ferai toutefois remarquer expressément que si les différentes parties de l'appareil sont une fois ajustées, et que les circonstances restent à peu près les mêmes, — ce qui, dans le cours d'une expérience sur un seul et même chien, dépend entièrement

[1]) Nos expériences ont porté sur 37 chiens. Chez 32 de ces sujets on rechercha, soit durant la vie, soit peu de temps après la mort, l'influence de l'excitation des vagues sur la pression intrapulmonaire.

de la volonté de l'opérateur, — les tracés de contraction, non seulement atteignent tout juste la même hauteur, mais encore se ressemblent tellement sous tous les rapports que l'analyse la plus attentive n'y peut faire découvrir des différences de quelque valeur.

Parmi les causes anatomiques et physiologiques à la suite desquelles, lors de l'exitation des vagues, la pression intrapulmonaire s'élève tantôt plus, tantôt moins, je citerai en premier lieu les différences qui existent entre les chiens, comparés l'un à l'autre. Et ici je n'ai pas tant en vue des différences dans les muscles bronchiques eux-mêmes ou dans l'action du nerf vague sur ces muscles, mais plutôt des circonstances de nature mécanique. Il se peut, par exemple, que la cage thoracique, d'un chien soit plus mobile que celle d'un autre, ou que dans l'état ordinaire d'expiration les bronchioles soient chez un animal plus larges, chez l'autre plus étroites.

C'est à des causes mécaniques de ce genre qu'on doit certainement attribuer le fait que, chez beaucoup de chiens, la courbe de contraction s'élève quand on ouvre le thorax. On en voit un exemple dans la fig. 3, Pl. I. En *P P'* les nerfs vagues furent excités pendant que le thorax était encore fermé; celui-ci fut ensuite ouvert, puis, en *QQ'*, les vagues subirent une nouvelle exitation, de même force que la première. La surélévation est de 47^{mm} d'eau dans le premier cas, de 120^{mm} dans le second.

Il convient de remarquer qu'à l'ouverture du thorax la pression intrapulmonaire s'était abaissée de *m* à *n*, c'est-à-dire de 18^{mm} d'eau.

Chez d'autres chiens j'ai trouvé des dépressions de 13^{mm}, 12^{mm}, 30^{mm} d'eau. Le phénomène de l'abaissement se produit dans tous les cas, sans exception, ce qui est peut-être de nature à surprendre au premier abord. On s'attendrait plutôt à voir la pression s'élever dans les poumons lorsque ceux-ci s'affaissent. Néanmoins le phenomène s'explique sans difficulté. Il suffit

de remarquer que la pression intrapulmonaire mesurée dans ces circonstances n'est pas la pression interpleurale négative mesurée par M. Donders. A chaque expiration, en effet, la pression intrapulmonaire redevient égale à 0. De l'abaissement observé on peut seulement conclure que dans les poumons affaissés une même quantité d'air est introduite sous une pression plus faible que dans les poumons non affaissés.

Pour obtenir des tracés de contraction élevés, il n'est pas toujours nécessaire d'ouvrir le thorax. Dans ma série d'expériences, l'ascension la plus forte, à la suite de l'excitation des vagues [1]), a été fortuitement observée dans un cas de thorax fermé. Elle est reproduite dans la fig. 6. Le chien n'était âgé que de 6 mois, ce qui constitue peut-être une condition favorable. Par une excitation moyenne des deux vagues, la distance des bobines étant de 9^{cm}, la pression intrapulmonaire monta de 129^{mm} d'eau.

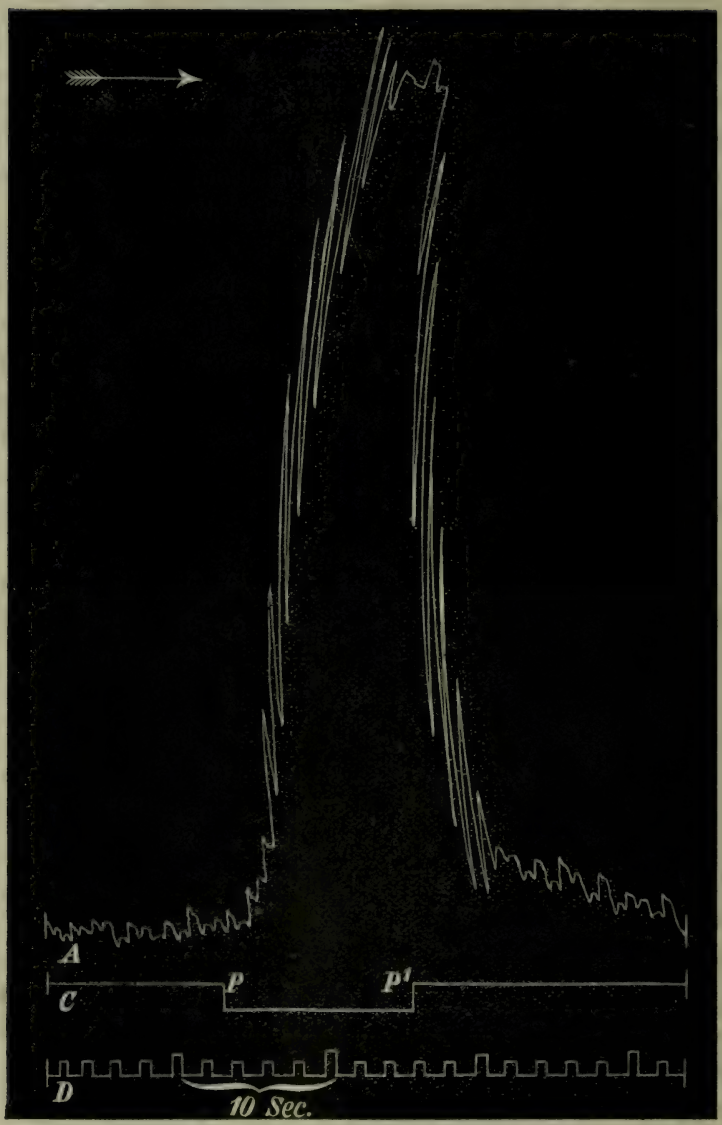
La question de savoir lequel des deux vagues a le plus d'influence sur le resserrement des bronchioles, et si la différence d'action des deux nerfs est grande, pourrait être étudiée par notre méthode avec toute l'exactitude voulue. Provisoirement, toutefois, je me suis contenté d'un examen sommaire de cette question. Le nerf était excité de la manière habituelle, c'est-à-dire en le plaçant, conjointement avec un petit rouleau de papier à filtre humide, sur deux électrodes en platine, lesquelles étaient enfermées dans de l'ébonite.

Bien que de cette façon on ne soit pas le maître de rendre l'intensité de l'excitation parfaitement égale dans deux cas, je puis pourtant montrer, de manière satisfaisante, que les assertions de certains observateurs antérieurs, suivant lesquelles l'influence de l'un des vagues surpasserait toujours de beaucoup celle de l'autre, sont inexactes ou du moins incomplètes.

---

[1]) Quand l'excitation des vagues est produite par $C\ O_2$, la surélévation de la pression intrapulmonaire est encore notablement plus forte. Voir Chap. VII.

Fig. 6.



Maximum d'accroissement de la pression intrapulmonaire à la suite de l'excitation électrique des nerfs vagues.

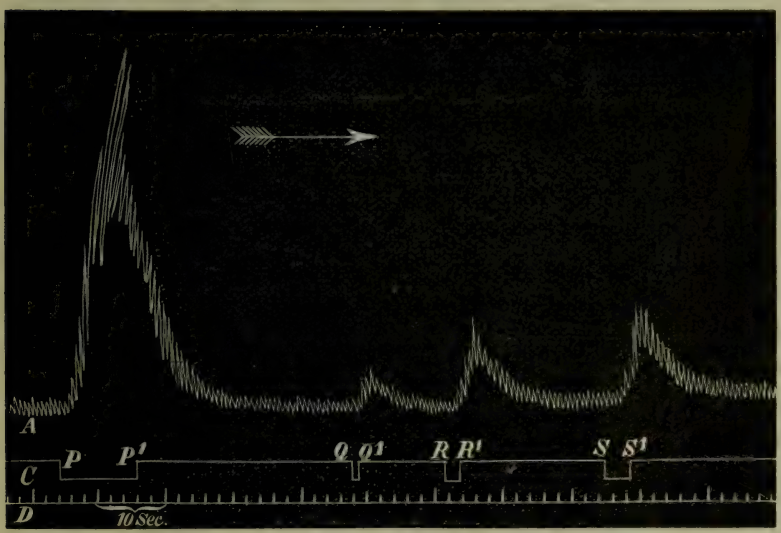
Injection dans la veine jugulaire de 10 mgr. de curare. Thorax non ouvert. *A* pression intrapulmonaire. — *C* excitation électrique des bouts périphériques des deux nerfs pneumogastriques; distance des bobines: 9 cm. — *P* commencement, *P'* fin de l'excitation. *D* ligne des secondes.

Dans les fig. 1 et 2, Pl II, sont reproduits les tracés obtenus en excitant, (distance des bobines: 9 cm), d'abord le vague droit ($P\,P'$), puis le vague gauche ($Q\,Q'$), et enfin les deux vagues simultanément RR^1; les surélévations ainsi produitess ont respectivement de 38, de 35 et de 78^{mm} d'eau. Il est à remarquer que l'effet de l'excitation simultanée des deux vagues surpasse un peu la somme des effets dus à l'excitation de chacun des deux nerfs pris séparément.

La durée de l'excitation a une grande influence sur la hauteur de la courbe de contraction. C'est ce qui ressort de la fig. 7. En P, Q, R, S on a excité avec la même intensité, mais chaque fois pendant un temps different. On voit qu'en cas d'excitation

Fig. 7.

Réduction photographique à demi-grandeur naturelle.



Influence de la durée de l'excitation pneumogastrique sur la hauteur de la courbe de contraction

Injection dens la veine jugulaire de 120 mgr. de morphine et 40 mgr. de curare. Thorax non ouvert.

A pression intrapulmonaire. — C excitation électrique des bouts périphériques des deux nerfs pneumogastriques; distance des bobines: 4 cm. — P, Q, R, S, commencement, P', Q', R', S' fin de l'excitation. D ligne des secondes.

plus prolongée la contraction a été plus forte. L'explication se présente d'elle-même. Comme tous les autres muscles lisses, ceux des bronchioles se contractent lentement, de sorte qu'une excitation de courte durée peut avoir cessé depuis longtemps, avant que la contraction n'ait atteint son maximum de hauteur.

L'influence exercée sur la hauteur de la courbe de contraction par l'intensité de l'excitation mérite une mention spéciale. C'est seulement aux excitations faibles que s'applique la règle ordinaire, d'après laquelle l'intensité de la contraction croîtrait avec celle de l'excitation.

Pour les excitations énergiques, le contraire a lieu. Par exemple, dans la fig. 3, Pl. II, on a excité en $P\,P'$ avec des bobines distantes de 9 cm, et la surélévation a été de 101^{mm} d'eau; en $Q\,Q'$, la distance des bobines étant 0, la surélévation tombe à 60^{mm}; en $R\,R'$, de nouveau avec la distance 9, la surélévation remonte à 103^{mm}.

En Q l'excitation était vingt fois plus forte qu'en P et qu'en R.

La cause de ce phénomène imprévu me semble devoir être cherchée dans la fatigue qui ne tarde pas à se produire. Des figures des Pl. I et II, ainsi que de beaucoup des figures du texte, il ressort clairement que, peu de temps après que le maximum a été atteint, le tracé commence déjà à s'abaisser, malgré la persistance de l'excitation; il n'est même pas difficile de fatiguer les muscles bronchiques, intentionnellement, à un tel point que, l'excitation conservant la même force, ils inscrivent un tracé notablement plus bas que le tracé des muscles non fatigués [1]).

Je laisse de côté la question de savoir ci c'est le nerf lui-même, les terminaisons nerveuses dans le muscle ou la fibre musculaire qui se fatiguent; mais il convient de noter encore que, dans le cas d'excitation forte, la fatigue pourrait se produire rapidement et que son influence pourrait déjà se faire sentir avant que les muscles bronchiques,

[1]) Lors de l'excitation par CO_2, la fatigue arrive beaucoup moins vite: voir, à ce sujet, le Chapitre VII.

lents à réagir, soient parvenus à l'état de contraction maxima.

Dans la fig. 3, Pl. II, on est frappé de l'influence des fortes excitations sur l'action du cœur. Au moment de l'excitation plus énergique (QQ^1), la suspension du mouvement cardiaque est plus subite, et par suite l'abaissement de la pression du sang plus rapide; mais, beaucoup plus vite aussi, l'un et l'autre sont rétablis.

Lorsque des excitations modérées se répètent à courts intervalles un très grand nombre de fois, l'action sur les muscles bronchiques cesse plus tôt que celle sur le cœur.

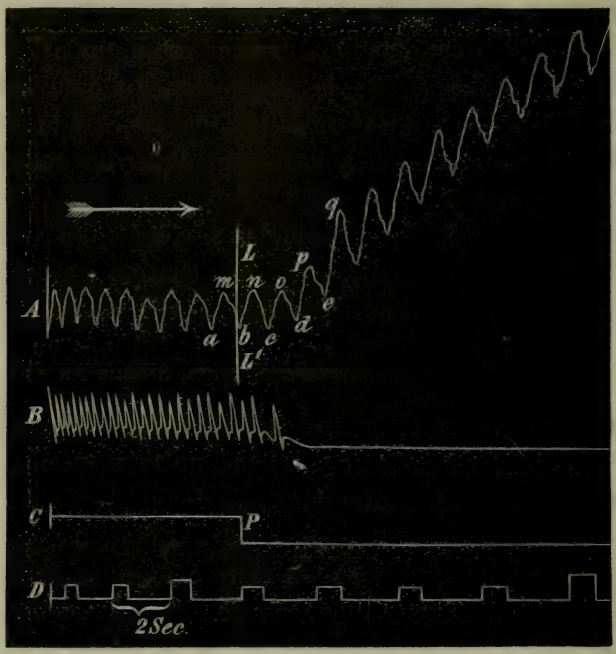
B. La période d'excitation latente.

La figure 8 de la page suivante a été inscrite sur un cylindre à rotation rapide. *A* est la ligne de la pression intrapulmonaire, *C* celle de l'excitation electrique, et *B* celle des secondes. Les sommets inférieurs et assez aigus *a*, *b*, *c*, etc. correspondent aux instants où le robinet du manomètre est ouvert. Le moment où commence l'excitation est indiqué par la ligne *L L'*.

Après ce moment, la première ouverture du robinet manométrique a lieu en *b*, la seconde en *c*, et ainsi de suite. Ce n'est que lors de l'ouverture en *d* qu'une augmentation de pression intrapulmonaire s'accuse nettement, tant parce que *d* lui-même se trouve un peu plus haut, que parce que le premier sommet suivant *p* s'élève un peu au-dessus de la ligne horizontale *m*, *n*, *o*. On en tire naturellement la conclusion que le temps perdu est plus long que la distance de $L L_1$ à *c*, c'est-à-dire plus long que 1,1 période respiratoire ou 0,82 seconde, et plus court que la distance de LL_1 à *d*, c'est-à-dire plus court que 2,1 périodes respiratoires ou 1,57 seconde.

Si les limites entre lesquelles on peut réduire le temps perdu lors d'une mesure unique sont encore assez écartées (dans l'exemple en question 0,75 sec., le nombre des respirations étant de 80 par minute), on peut les resserrer en se donnant la peine de multiplier les mesures.

Fig. 8.



Temps perdu de la contraction bronchique produite par l'excitation des nerfs vagues.

Injection dans la veine jugulaire de 30 mgr. de curare. Thorax non ouvert.

A pression intrapulmonoire. *B* pression du sang. *C* excitation électrique des bouts périphériques des deux nerfs pneumogastriques; distance des bobines: 6 cm. *P* commencement de l'excitation. Voir le texte.

Les 7 mesures suivantes ont été faites sur un chien à thorax ouvert. Les deux nerfs vagues étaient excités simultanément par des courants induits, la distance des bobines étant de 9^{cm}.

1°	Le	temps	perdu	est	plus	long	que	$1^{sec},2$,	plus	court	que $2^{sec},0$
2°	„	„	„	„	„	„	„	1,2	„	„	„ 2,0
3°	„	„	„	„	„	„	„	1,2	„	„	„ 2,0
4°	„	„	„	„	„	„	„	0,5	„	„	„ 1,3
5°	„	„	„	„	„	„	„	1,1	„	„	„ 1,9
6°	„	„	„	„	„	„	„	1,0	„	„	„ 1,8
7°	„	„	„	„	„	„	„	1,0	„	„	„ 1,7

Si l'on range ces chiffres de telle sorte que ceux de la première colonne verticale aillent en croissant de haut en bas, ceux de la seconde colonne en décroissant, on voit d'un coup d'œil que la durée du temps perdu doit être comprise entre $1^{sec},2$ et $1^{sec},3$.

Le temps perdu est:

plus long que	plus court que
$0^{s},5$	$2^{s},0$
1,0	2,0
1,0	2,0
1,1	1,9
1,2	1,8
1,2	1,7
1,2	1,3

Ces mesures supposent que le temps perdu était le même pendant toute la série des expériences, supposition qui, nonobstant l'augmentation de la dose de curare au cours de l'expérience, ne me semble pouvoir donner lieu qu'à une erreur légère.

La pression intrapulmonaire était mesurée à l'instant où les 2/3 de l'inspiration s'accomplissaient. Cette circonstance ne peut toutefois avoir excercé aucune influence sur le résultat obtenu. En effet, quelle que soit la phase du mouvement respiratoire dans laquelle la mesure s'exécute, la pression intrapulmonaire doit toujours correspondre au diamètre des bronches. Si le resserrement s'est opéré, il devra s'accuser immédiatement, lors de la première ouverture du robinet manométrique, par une augmentation de pression.

Chaque influence particulière sur la durée du temps perdu, par exemple celle de l'intensité des excitations, celle de la fatigue, celle de différents poisons, etc., peut être étudiée au moyen de séries particulières d'observations. Mes recherches ne s'étendent pas aussi loin. Mentionnons seulement qu'une fois, après fatigue causée intentionnellement, le temps perdu a

été trouvé plus long que 1^{sec}, 5, une autre fois, après administration d'une petite dose de curare et avec thorax fermé, plus court que 1^{sec},1.

C. La forme de la courbe de contraction.

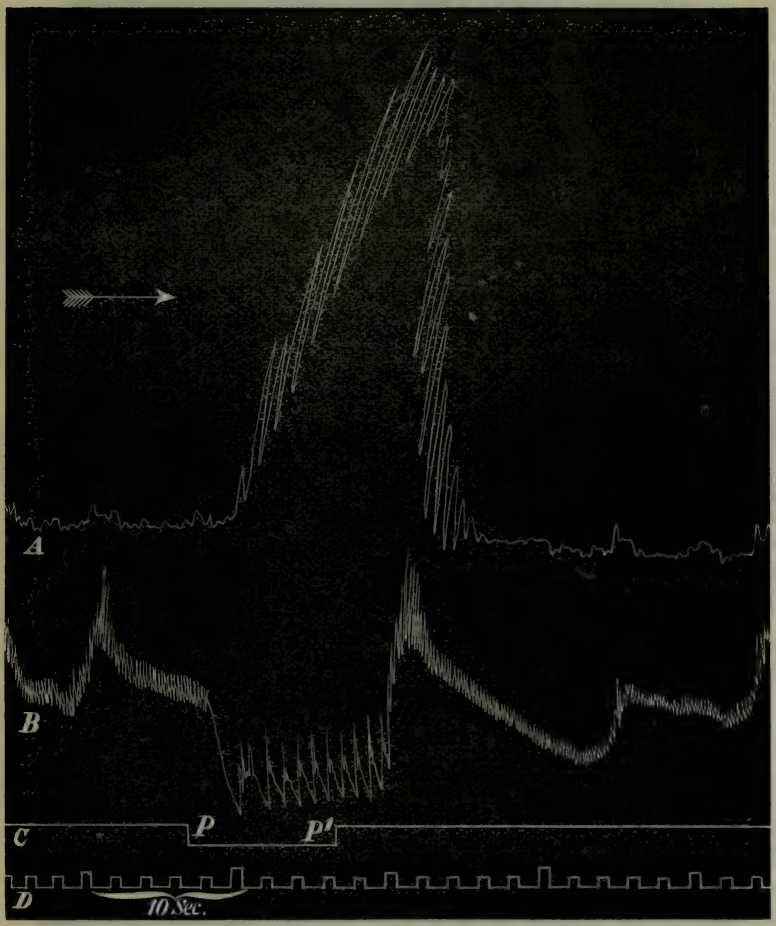
La période d'excitation latente passée, l'excitation des nerfs vagues fait monter la pression intrapulmonaire, d'abord très lentement, puis avec plus de rapidité. Quand la pression est arrivée à une certaine hauteur, la rapidité de l'accroissement devient de nouveau moindre. Peu à peu, la pression intrapulmonaire atteint son maximum, pour commencer à décroître après un temps assez court, bien que l'excitation soit continuée avec la même intensité. Si l'excitation cesse, la pression intrapulmonaire baisse d'abord avec une rapidité croissante, puis plus lentement, pour revenir finalement, parfois au bout d'un temps très long, à la hauteur qu'elle avait avant l'excitation.

Cette dernière partie de la courbe est la seule qui présente des différences. En ce qui concerne cette partie, la plupart de nos figures — et nous appelons en particulier l'attention sur la fig. 1 et 2, Pl. II et sur la fig. 7 du texte — répondent, il est vrai, à la description qui vient d'être donnée; mais il y a d'autres tracés où la pression intrapulmonaire descend, après que l'excitation a cessé, au-dessous de sa valeur primitive. Cet abaissement est de 6^{mm} d'eau dans la fig. 9, et de 11^{mm} dans la fig. 3 (en PP^1) de la Pl. II. Inversement, dans certaines circonstances, la pression reste d'une manière permanente, après l'excitation, un peu au-dessus de ce qu'elle était à l'origine. Cela est assez souvent le cas peu de temps après l'ouverture du thorax; on en voit des exemples dans la fig. 3 (en QQ^1) de la Pl. I, où la plus-value de la pression, après l'excitation, est de 7^{mm} d'eau, et dans la fig. 10, où l'accroissement est de 6^{mm}.

La courbe de la pression intrapulmonaire offre, quant aux traits principaux, une représentation exacte du mode de contraction des muscles bronchiques. Comme termes de comparaison

Fig. 9.

Réduction photographique aux $\frac{3}{4}$ de la grandeur naturelle.



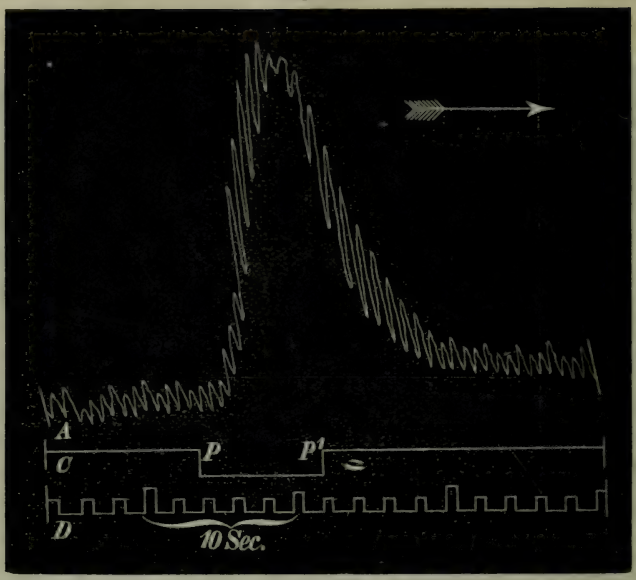
L'interruption de l'excitation pneumogastrique fait descendre la pression intrapulmonaire audessous de sa hauteur primitive.

Ni narcotique, ni curare. Thorax ouvert.

A pression intrapulmonaire. *B* pression du sang. *C* excitation électrique des bouts périphériques des deux nerfs pneumogastriques; distance des bobines: 9 cm. *P* commencement, P^1 fin de l'excitation. *D* ligne des secondes.

avec les courbes de contraction naturelles, je donne quelques courbes inscrites à la suite du rétrécissement artificiel et subit

Fig. 10.

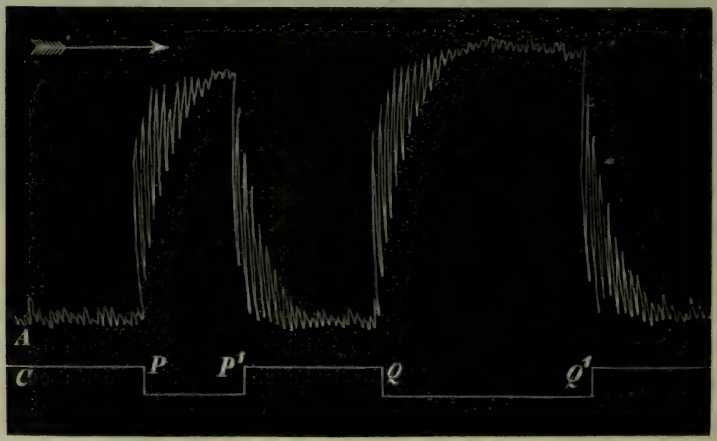


Faible augmentation permanente de la pression intrapulmonaire après excitation des nerfs pneumogastriques.

Injection de curare et de morphine dans la veine jugulaire. Thorax ouvert *A*, *C*, *P*, *P*¹, *D* comme fig. 9. Distance des bobines 8 cm.

Fig. 11.

Réduction photographique aux $\frac{3}{4}$ de la grandeur naturelle.



Rétrécissement artificiel des voies respiratoires.

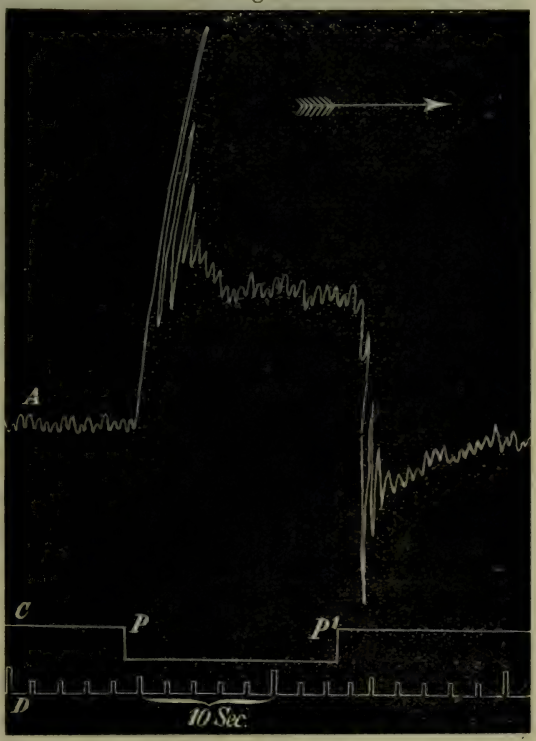
A pression intrapulmonaire. *P* et *Q* commencement, *P*¹ et *Q*¹ fin du rétrécissement.

des voies respiratoires. Ce rétrécissement s'imite de la manière la plus simple au moyen d'une légère compression exercée sur le tube de caoutchouc, près du point où il est relié à la trachée. C'est ainsi qn'a été obtenue la fig. 11.

Elle peut se passer d'explication; la subite ascension de la pression intrapulmonaire au début de la compression, en *P* ou *Q*, et le non moins subit abaissement à la fin, en P^1 ou Q^1, frappent à première vue.

Le tracé de la fig. 12 a été inscrit pendant que les mouvements respiratoires étaient temporairement rendus plus difficiles par la pression d'un poids placé sur la poitrine. Elle présente quelques différences caracteristiques avec le tracé obtenu par rétrécissement, différences qui sont si nettement accusées sur les figures, que tout commentaire semble, ici également, superflu.

Fig. 12.



Mouvements respiratoires gênés par un poids posé sur le thorax.

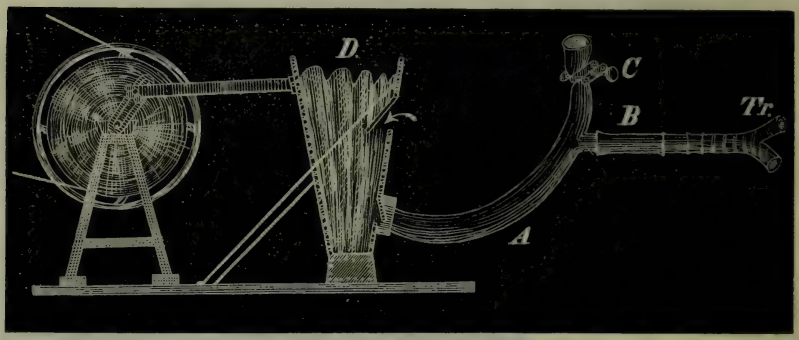
A pression intrapulmonaire. PP^1 période de l'application du poids. *D* ligne des secondes.

Outre la méthode décrite dans le Chapitre précédent, j'en ai encore employé une autre pour la recherche de l'influence excercée par l'excitation des nerfs vagues sur le rétrécissement des bronches. Au lieu d'insuffler chaque fois un même volume d'air dans les

poumons du chien et de mesurer la pression intrapulmonaire j'introduisis l'air sous une même pression et en mesurai le volume. Ce principe n'est pas nouveau. M. Fr. Franck [1]), MM. von Basch et Grossmann [2]) et M. Lazarus [3]) ont cherché à l'appliquer; mais leur mode d'exécution diffère du nôtre.

Pour introduire l'air, à chaque inspiration, sous une pression toujours égale, je fais usage d'un soufflet ordinaire *D* (fig. 13),

Fig. 13.



Méthode d'introduire dans les poumons, au moyen d'un soufflet, de l'air sous pression constante.

qu'une bielle relie à une roue et qui est actionné avec une grande régularité par un moteur. Au soufflet est fixé un tuyau en caoutchouc *A*, court et *très large*. Perpendiculairement à celui-ci est adapté, au moyen d'une pièce en T, un tube de calibre ordinaire *B*, qui conduit à la trachée du chien.

Les excursions du soufflet sont toujours portées au maximum, de sorte que dans le tube *A* il est chaque fois foulé une grande quantité d'air, dont une portion insignifiante seulement passe en *B* et arrive au chien. La pression en *A* est réglée au moyen d'une pince à vis *C*. Plus les dimensions du soufflet et le diamètre de *A* sont grands, et plus par contre la

---

[1]) Voir Chap. I, p. 7.

[2]) Voir Chap. IV, p. 48.

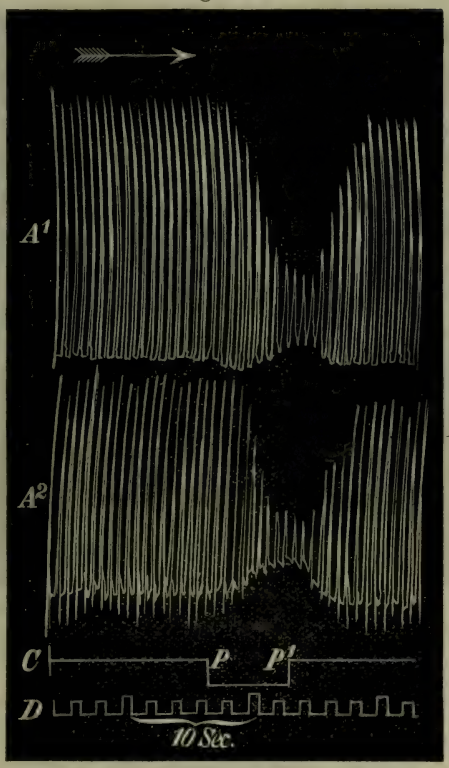
[3]) Voir Chap. I, p. 9.

taille du chien est petite, mieux l'appareil satisfera aux conditions posées.

Le volume d'air insufflé dans les poumons peut être estimé simplement d'après l'amplitude des mouvements respiratoires. Dans la fig. 14, A^2, ceux-ci ont été enregistrés par une disposition semblable à celle du levier diaphragmatique de Kronecker [1]). Au lieu des mouvements du diaphragme, j'ai toutefois choisi ceux de l'un ou l'autre point du thorax. A^1 a été obtenue à l'aide d'une couple de tambours explorateurs fixés sur la poitrine et reliés au tambour enregistreur de Marey. La fig. 15 montre l'effet d'un rétrécissement subit, artificiel, des voies respiratoires.

Les tracés de la fig. 14 ont été choisis parmi un très grand nombre de tracés parfaitement semblables les uns aux autres. Elles s'obtiennent

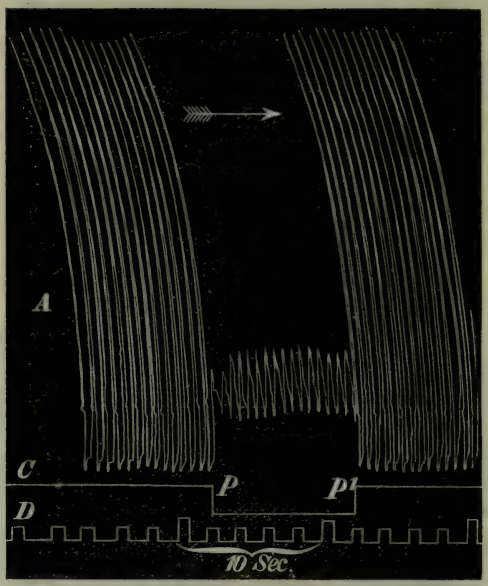
Fig. 14.



Decroissement de l'amplitude des mouvements respiratoires accompagnant le spasme bronchique. Air introduit dans les poumons au moyen du soufflet. Injection dans la veine jugulaire de 10 mgr de curare et de 10 mgr. de morphine. Mouvements respiratoires enregistrés en A^1 au moyen du tambour enregistreur de Marey, en A^2 au moyen du levier diaphragmatique de Kronecker. — C excitation électrique des bouts périphériques des deux nerfs pneumogastriques; distance des bobines: 9 cm., P commencement, P^1 fin de l'excitation. — D ligne des secondes.

[1]) M. Marckwald, *Die Athembewegungen und deren Innervation beim Kaninchen*, dans *Zeitschr. f. Biol.*, XXIII, p. 156.

Fig. 15.



Rétrécissement artificiel des voies respiratoires. Air introduit dans les poumons au moyen du soufflet.
A mouvement respiratoire. — *P* commencement, P^1 fin du rétrécissement. — *D* Ligne des secondes.

avec tant de sûreté et de facilité, que la démonstration du spasme bronchique, suivant cette méthode, peut être fortement recommandée comme expérience de cours, aussi simple qu'instructive [1]).

Pour les recherches, j'ai toutefois renoncé à cette méthode. Elle offre, il est vrai, l'avantage de la simplicité et de la facilité, mais, en exactitude et en sensibilité, elle reste au-dessous de celle qui a été décrite précédemment; en outre, la juste appréciation de la mesure et du nombre lui fait défaut.

CHAPITRE IV.

Pression du sang et pression intrapulmonaire.

A l'inspection de beaucoup des tracés reproduits dans ce Mémoire, l'importante question du rapport entre la pression du sang et la pression intrapulmonaire s'impose comme d'elle

[1]) L'enregistrement présente seul quelque difficulté, à laquelle toutefois on échappe complètement si l'on se contente de l'observation directe des mouvements respiratoires.

même. D'une manière générale, on peut dire que ce rapport est double. En premier lieu, il peut être direct et mécanique En second lieu, un dérangement dans la circulation peut, par voie indirecte, faire sentir son influence sur les poumons et les bronches, de même que, réciproquement, une respiration troublée modifie les fonctions de l'appareil circulatoire.

Cette relation indirecte, nous ne la perdrons sans doute pas de vue, mais, dans le présent Chapitre, il ne sera parlé que du premier rapport, le rapport direct et mécanique.

Bien que l'examen superficiel des tracés semble confirmer l'opinion régnante, à savoir que les troubles de la circulation seraient capables d'apporter de grands obstacles mécaniques à la respiration, nous montrerons pourtant, par une suite d'expériences, que cette opinion est inexacte. Si cette démonstration demande des expériences multipliées, cela tient à l'anatomie et la physiologie du nerf vague, qui contient à la fois les fibres motrices des bronches et les fibres inhibitoires des mouvements cardiaques. Nous devons nous imposer la tâche de séparer les actions de ces deux espèces de fibres.

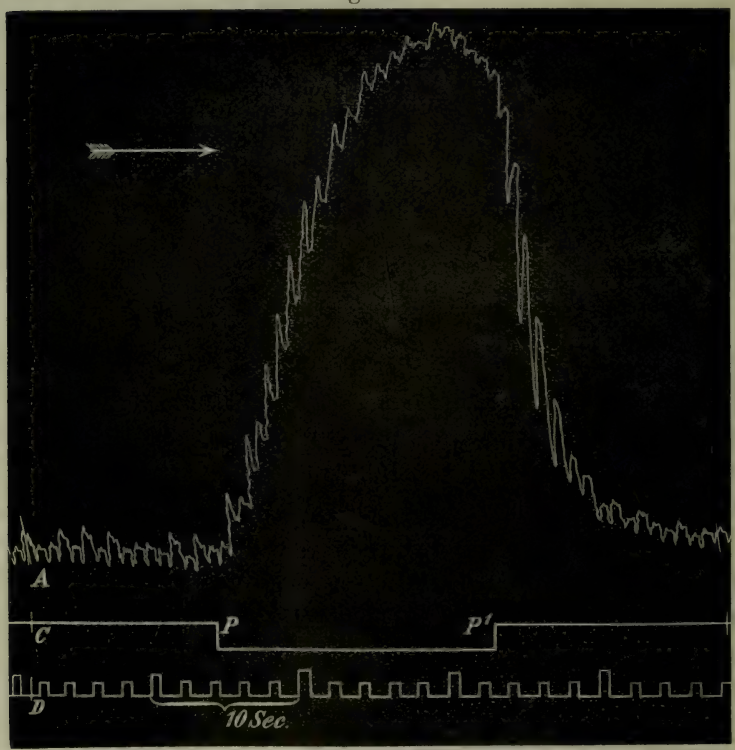
Commençons par remarquer qu'il n'y a point de connexion entre le degré d'élévation de la pression intrapulmonaire et le degré d'abaissement de la pression du sang. Un coup d'œil sur la Pl. II, fig. 2 et 3, suffit pour le faire voir. Dans la première de ces figures, en RR^1, l'abaissement de la pression du sang est, proportionnellement à la surélévation de la pression intrapulmonaire, beaucoup plus grande que dans la fig. 3[1]). Lorsque la pression du sang est très faible, l'excitaton du bout périphérique du nerf vague ne l'abaisse plus du tout, comme il ressort, par exemple, de la fig. 8, p. 22.

---

[1]) Les instruments employés à la mesure des pressions étaient les mêmes dans les deux expériences. Seulement, pour la fig. 2, un robinet avait été intercalé dans le kymographion de Fick. Les deux figures ont été réduites au moyen de la photographie, aux $\frac{4}{5}$ de la grandeur naturelle.

Une expérience simple, propre à montrer que le spasme bronchique est plus ou moins indépendant de la pression du sang, consiste à exciter le bout périphérique des vagues peu de temps après la mort de l'animal. Il est vrai qu'après la mort la surélévation expérimentale de la pression respiratoire est en général notablement moindre que durant la vie, mais parfois elle suffit pourtant, même lorsqu'une grande partie du cœur a été excisée, pour permettre l'inscription d'une bonne courbe. Dans la figure 16 est reproduite la plus forte ascension que j'aie obtenue ainsi chez le chien.

Fig. 16.



Maximum d'accroissement de la pression intrapulmonaire produit par l'excitation des nerfs pneumogastriques, après la mort.

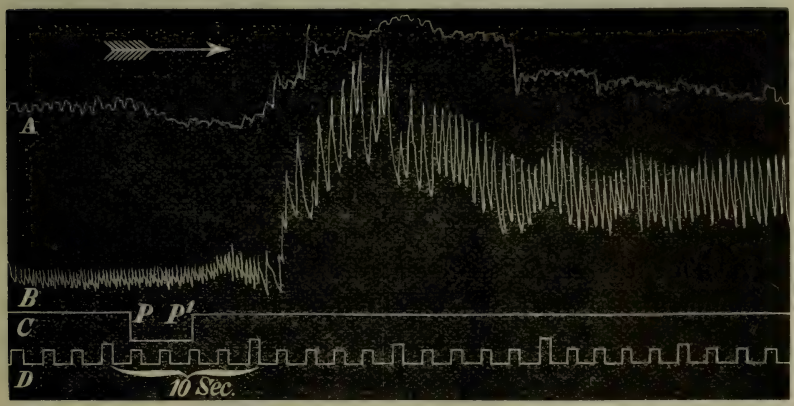
A pression intrapulmonaire. *C* excitation des bouts périphériques des nerfs pneumogastriques; distance des bobines: 9 cm. *P*. commencement P^1. fin de l'excitation. *D* ligne des secondes.

Le chien était mort, depuis quelques minutes, par hémorragie de la carotide. Les deux nerfs vagues furent excités simultanément, la distance des bobines étant de 9^{cm}. La pression intrapulmonaire s'éleva de 81^{mm} d'eau.

Ce n'est pas chose facile que de faire monter la pression intrapulmonaire, chez l'animal vivant, sans que ni la pression du sang ni l'action cardiaque ne soient modifiées. De tous les poisons que j'ai essayés pour obtenir ce résultat, le curare, administré à forte dose, est encore celui qui a le mieux satisfait. On voit, en effet, dans la fig. 35, que la pression du sang et l'action du cœur sont restées les mêmes et que, néanmoins, la pression intrapulmonaire a augmenté de 18^{mm} d'eau.

Je suis en mesure, en outre, de produire des courbes montrant que la pression du sang et la pression intrapulmonaire peuvent même s'élever simultanément et s'abaisser simultanément. Dans les fig. 1 et 2, Pl. II, le second de ces phénomènes se voit en *c d* et *c*^{1} *d*^{1}, le premier en *a b* et *a*^{1} *b*^{1} ; à un faible degré, la pression du sang monte aussi, en même temps que la pression intrapulmonaire, dans la figure 9, p. 25.

Fig. 17.



La pression intrapulmonaire et la pression du sang augmentent en même temps. Injection dans la veine jugulaire de 25 mgr. de curare et de 10 mgr. de morphine. Thorax non ouvert.

A Pression intrapulmonaire. *B* Pression du sang. *PP*^{1} Période d'insufflation d'acide carbonique dans les poumons.

L'ascension simultanée peut s'obtenir encore d'une autre manière que par l'excitation des vagues. C'est ce qui ressort de la fig. 17 de la page précédente, fournie par un chien chez lequel au lieu d'air on avait introduit de l'acide carbonique dans les poumons, et aussi de la fig. 33, prise sur un chien qui recevait de l'azote au lieu d'air. La fig. 28, peut également être citée comme exemple.

Bien que nous puissions maintenant regarder déjà comme démontré que le volume intérieur des bronches est à un haut degré indépendant de la pression du sang, j'ai jugé nécessaire de faire aussi quelques déterminations quantitatives. En effet, après tout ce qui précède, il reste encore l'importante question de savoir jusqu'à quel point un changement dans la circulation est capable d'apporter d'obstacles mécaniques à la respiration, sans que les muscles bronchiques se contractent[1]). Pour résoudre cette question, il faut susciter des troubles considérables dans la circulation, tout en évitant autant que possible la contraction des muscles bronchiques.

A la condition ainsi posée il pouvait être satisfait de différentes manières. On pouvait, en administrant un poison, paralyser les muscles bronchiques, puis modifier, par quelque autre poison, la pression du sang; ou bien, on pouvait par la fatigue diminuer et faire cesser complètement l'action des nerfs vagues sur les muscles bronchiques, tandis que leur action sur le cœur continuait à se faire sentir. Mais ni l'une ni l'autre de ces deux méthodes ne m'a fourni des résultats aussi nets et aussi décisifs que ceux d'une autre série d'expériences, dont je vais mentionner quelques-unes.

Commençons par rechercher l'influence que *l'accroissement* de

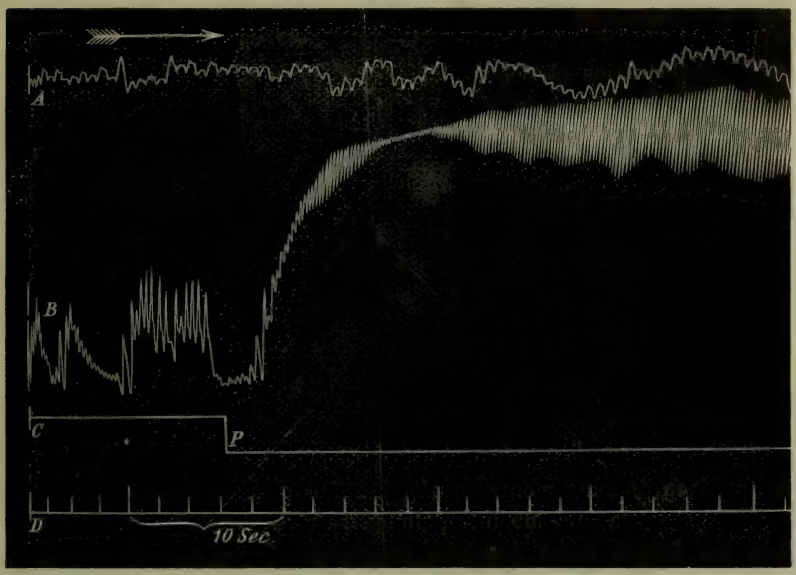
---

[1]) Je n'ai fait aucune recherche quant à la question inverse, celle de la modification éventuellement apportée à la pression du sang par la contraction des muscles bronchiques. A supposer que cette modification puisse être produite directement, par voie mécanique, elle doit, en tout cas, être très insignifiante.

la pression du sang pourrait exercer sur le mécanisme de la respiration.

Les courbes de la fig. 18 ont été obtenues chez un chien dont le vague gauche était déjà sectioné. *A* est la courbe de la

Fig. 18.



La pression du sang monte à plus du double, tandis que la pression intrapulmonaire reste sensiblement constante.

Même chien que celui de Pl II. fig. 1 et 2. Injection sous-cutanée de curare. Thorax non ouvert.

A Pression intrapulmonaire. *B* Pression du sang. Le pneumogastrique gauche étant déjà sectionné d'avance, celui de droite est coupé en *P*.

pression intrapulmonaire, *B* celle de la pression du sang. Sur la ligne *C*, le point *P* marque l'instant où a lieu la section du vague droit. La pression du sang monte à plus du double de la valeur primitive [1]), tandis que la pression intrapulmonaire n'offre que quelques petites oscillations assez régulières [2]).

[1]) Le rapport est environ de 1 : 2,3. Le chiffre des valeurs absolues manque.

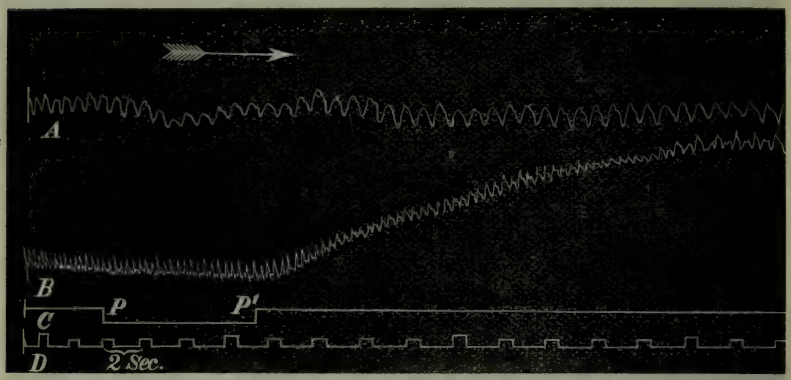
[2]) Ces oscillations dénotent des contractions rhythmiques des muscles bronchiques. Voir, à ce sujet, Chap. V.

Sa hauteur moyenne, toutefois, reste exactement la même. Quelques instants plus tard, à la suite de l'excitation des bouts périphériques des vagues, s'inscrivent les courbes fig. 1 et 2, Pl.II.

Dans la fig. 19 on voit les tracés de la pression intrapulmonaire et de la pression du sang chez un chien dont les deux nerfs vagues sont sectionnés. A l'instant indiqué par PP^1, de l'acide

Fig. 19.

Réduction photographique à demi-grandeur naturelle.



La pression du sang monte de 105 à 257 mm de mercure, pendant que la pression intrapulmonaire reste constante.

Injection dans la veine jugulaire de 30 mgr. de curare. Thorax ouvert. Les deux nerfs pneumogastriques sont coupés.

A Pression intrapulmonaire. *B* Pression du sang. PP^1 Insufflation d'acide carbonique.

carbonique, au lieu d'air, est introduit dans les poumons de l'animal. Pendant les premières secondes, la pression du sang reste la même, et la pression intrapulmonaire baisse un peu, parce que le CO_2 afflue moins librement [1]). Mais lorsque l'action de ce gaz se fait sentir, la pression intrapulmonaire s'est rétablie. Or, tandis que la pression du sang s'élève alors de 105^{mm} à 257^{mm} de mercure, c'est-à-dire dans le rapport de 1 à 2,45, la pression intrapulmonaire reste à peu près constante. Peu de temps auparavant on avait obtenu, en excitant les bouts périphériques des vagues, une élévation de 42^{mm} d'eau.

---

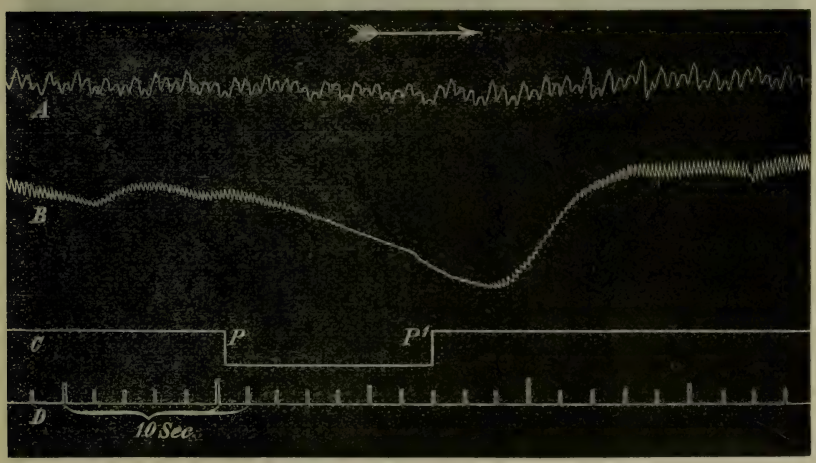
[1]) Sur la manière d'introduire les gaz, voir Chap. VII.

Si, pour faire monter la pression artérielle, j'ai préféré les moyens sus-indiqués à la compression, en apparence si simple, de l'aorte, c'est que je voulais éviter toute manipulation pendant laquelle les poumons risquaient d'être comprimés ou déplacés. De légers attouchements suffisaient déjà à occasionner des modifications sensibles dans la pression intrapulmonaire. D'ailleurs, sous tous les rapports, j'avais lieu d'être satisfait des accroissements obtenus.

Voyons maintenant quelle est l'influence d'un *abaissement* de la pression.

La fig. 20 a été inscrite par un chien dont les deux nerfs vagues étaient coupés. Le bout central du vague gauche étant excité, la pression du sang baisse notablement, tandis que la pression intrapulmonaire reste la même. Peu de temps après,

Fig. 20.



La pression du sang décroît notablement tandis que la pression intrapulmonaire reste à peu près constante.

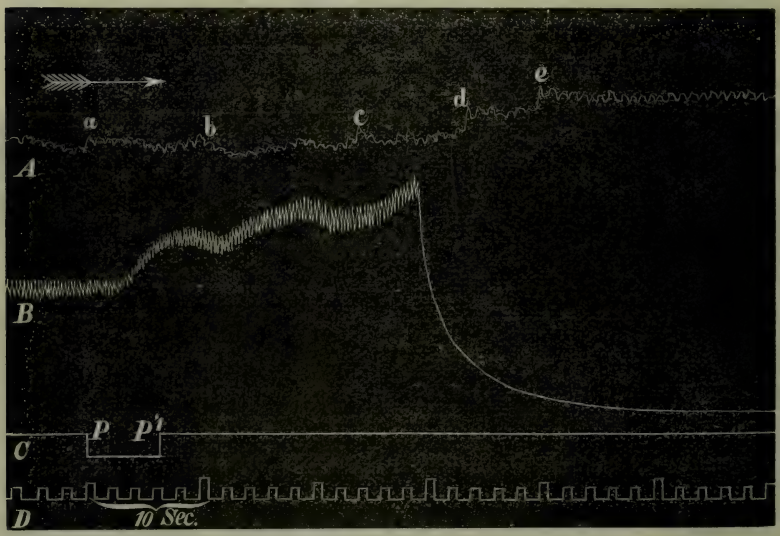
Même chien que celui de Pl. II fig. 1 et 2. Injection sous-cutanée de curare. Thorax non ouvert. Les deux nerfs pneumogastriques ont été coupés. *A* Pression intrapulmonaire. *B* Pression du sang. Les oscillations du pouls réduites au moyen d'un robinet introduit dans le tube du kymographion. PP^1 Excitation du bout central du pneumogastrique gauche; distance des bobines 9 cm.

celle-ci s'élève, à la suite de l'excitation des bouts périphériques des deux vagues, de 78^{mm} d'eau.

La fig. 3, Pl. I, montre en QQ^1 une courbe de contraction s'élevant à 120^{mm} d'eau et produite par l'excitation des bouts périphériques des deux vagues sectionnés. Immédiatement après, en R, on ouvre la carotide droite du chien. Le sang s'échappe en jet impétueux, et nécessairement la pression du sang doit en peu d'instants être perdue presque tout entière. Néanmoins, la pression intrapulmonaire reste parfaitement constante pendant 23^{sec}, 3. Alors seulement, elle commence à s'élever lentement et régulièrement [1]).

Fig. 21.

Réduction photographique aux $\frac{4}{5}$ de la grandeur naturelle.



La pression du sang décroît brusquement de 173 mm. de mercure à O, pendant que la pression intrapulmonaire ne varie que faiblement.

Même chien que celui de Pl. II fig. 3. Injection dans la veine jugulaire de 25 mgr. de curare. Thorax ouvert. Les deux nerfs pneumogastriques ont été coupés.

A Pression intrapulmonaire. *B* Pression du sang. PP^1 Période d'insufflation d'acide carbonique.

---

[1]) Chez tous les chiens examinés à ce point de vue j'ai trouvé, sans exception, une notable surélévation de la pression intrapulmonaire après la

Une des expériences les plus frappantes me paraît être celle que représente la fig. 21. Les deux nerfs vagues ont été coupés. Peu de temps auparavant, leur excitation a encore donné lieu au tracé d'une courbe haute de 103^{mm} d'eau. En *PP'* on introduit CO_2 dans les poumons ; la pression du sang monte de 99 jusqu'à 173^{mm} de mercure ; le mouvement du cœur cesse alors tout à coup, et la pression du sang, à partir du sommet qu'elle avait atteint, s'abaisse suivant une ligne fortement inclinée, pour se trouver en peu d'instants réduite sensiblement à 0. Si remarquable que soit cette chute par sa rapidité et sa hauteur, la pression intrapulmonaire n'en reste pas moins presque constante.

Les petits relèvements brusques et bien caractérisés de 4^{mm} et de 3^{mm} d'eau, produits, le premier en *d*, 4 secondes après l'arrêt de l'action cardiaque, le second en *e*, 6 secondes plus tard, doivent être attribués à des spasmes de l'animal. La quantité de curare employé était très faible, et avait été en grande partie déjà injectée dans la veine jugulaire une heure et demie plus tôt, de sorte que les mouvements n'avaient probablement pas été paralysés tous d'une manière complète, ce qui d'ailleurs se laisse déjà conclure des oscillations irrégulières de la pression intrapulmonaire en *a*, *b*, *c*. Les relèvements en question ne peuvent guère avoir été l'effet mécanique direct de la chute, — rapide, à la vérité, mais extrêmement régulière, — de la pression du sang.

Je ferai remarquer, au reste, que les petits accidents de 4 et 3^{mm} d'eau sont insignifiants par rapport à l'ascension de 103^{mm} qui avait encore eu lieu peu de temps auparavant.

Dans ce cas aussi, la pression intrapulmonaire a monté quelque temps après la mort.

Les expériences ci-dessus rapportées prouvent catégorique-

---

mort. Des expériences directes pourront seules faire connaître à quelle cause le phénomène est dû. Je me propose de revenir plus tard sur ce sujet et de rechercher en même temps si la cause de cette surélévation pourrait aussi avoir quelque influence sur les résultats des mesures de la pression négative interpleurale, faites chez des animaux vivants et après la mort.

ment que des changements subits et très considérables de la pression du sang et de l'action cardiaque n'entravent en rien la respiration, ou du moins n'y apportent que des obstacles mécaniques *extrêmement faibles.* Veut-on une définition plus précise de ces mots „extrêmement faibles", on n'a qu'à comparer une surélévation encore tout juste observable de la pression intrapulmonaire avec celle qui est obtenue au moyen de l'excitation des pneumo-gastriques. Prenons pour exemple la figure 3 de la Planche I. La courbe de la pression intrapulmonaire présente ici une allure si régulière, qu'une surélévation de 1^{mm} d'eau serait encore à constater avec certitude. Or, une pareille surélévation n'existe pas pendant l'hémorragie, tandis qu'en $Q\,Q^1$ l'ascension est de 120^{mm}. En admettant donc qu'un trouble de la circulation puisse exercer quelque influence sur le mécanisme de la respiration, cette influence devra en tout cas être plus de 120 fois moindre que celle du spasme bronchique.

On objectera peut-être à notre démonstration que, au lieu de tenir compte de la pression du sang dans l'artère pulmonaire, nous avons uniquement mesuré celle qui existe dans la carotide ou dans l'aorte. Mais nous pouvons nous appuyer avec confiance sur les résultats obtenus par M M. Bradford et Dean [1]), à Londres, et M. Knoll [2]), à Prague, lesquels, dans une série d'expériences, ont enregistré simultanément la pression dans l'artère pulmonaire et celle dans l'aorte.

En général, la pression dans l'artère pulmonaire ne varie que peu; elle s'élève, toutefois, lorsqu'on provoque dans l'aorte des accroissements de pression très considérables et persistants. Or, nous avons déterminé de pareils accroissements. De plus,

---

[1]) Dr. J. Rose Bradford *and* Dr. H. Percy Dean: *On the innervation of the pulmonary vessels*, dans *Proceedings of the physiol. Society*, 1889. *The journal of physiol.* X, p. 1.

[2]) Ph. Knoll, *Der Blutdruck in der Arteria pulmonalis beim Kaninchen und seine respiratorischen Schwankungen*, dans *Sitzungsber. d. Wiener Acad. Mathem. naturw. Cl.*, 3 Abth. XCVII, p. 208.

selon M. Knoll, c'est surtout la fréquence du pouls qui exerce de l'influence sur la pression dans l'artère pulmonaire. Il est inutile de dire que nous avons également modifié cette fréquence a plusieurs reprises.

Enfin, je fixerai spécialement l'attention sur les deux expériences rapportées en dernier lieu, dans l'une desquelles l'animal mourut par perte de sang, tandis que dans l'autre, sans hémorragie, l'action du cœur fut arrêtée subitement et d'une manière définitive.

Jetons maintenant un coup d'œil en arrière.

Généralement parlant, trois causes auraient pu faire monter la pression intrapulmonaire dans nos expériences:

1°. Une modification dans la circulation pulmonaire.

2°. Une contraction ou un raidissement des parois des alvéoles.

3°. Une contraction des muscles bronchiques.

Le résultat des expériences ci-dessus décrites a écarté la possibilité de la première de ces causes.

La seconde est déjà très improbable à priori. Il est à peine concevable, en effet, que les parois alvéolaires, qui au dire de presque tous les anatomistes sont *dépourvues d'éléments contractiles*, pourraient voir modifier leur élasticité sous les influences, de si courte durée, que nous avons fait agir ci-dessus, ou sous celles dont il sera encore question dans les chapitres suivants. [1])

La troisième cause reste donc seule possible. Qu'elle est la vraie, une expérience simple peut encore le confirmer. Nous n'avons qu'à enregistrer, en même temps que la pression

---

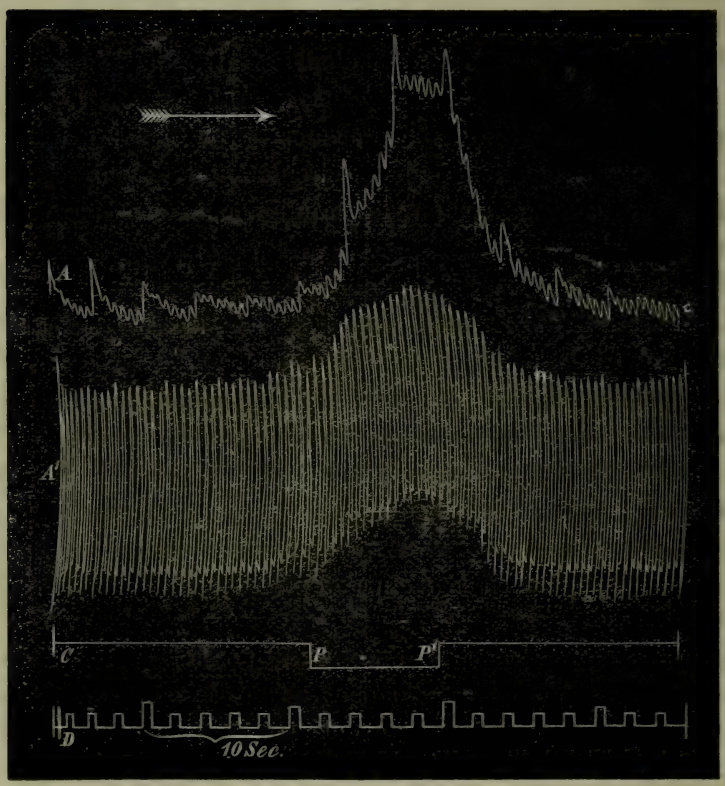
[1]) Je fais ici abstraction du lent accroissement de la pression intrapulmonaire après la mort.

Il semble superflu de s'arrêter à la supposition que dans nos expériences une contraction de l'œsophage (Rügenberg, Heidenhain's *Studien*, II 1863) serait la cause de la surélévation de la pression intrapulmonaire. Tout aussi invraisemblable est l'hypothèse que cette cause résiderait dans une sécrétion plus active des glandes bronchiques.

intrapulmonaire, les mouvements respiratoires. Si la cause de l'élévation gît dans l'accroissement de la résistance des parois alvéolaires, les poumons devront s'affaisser plus ou moins lorsque la pression respiratoire s'élève. Si, au contraire, les bronches se resserrent, ils devront accuser une surcharge d'air.

Les figures 22 et 23 tranchent la question.

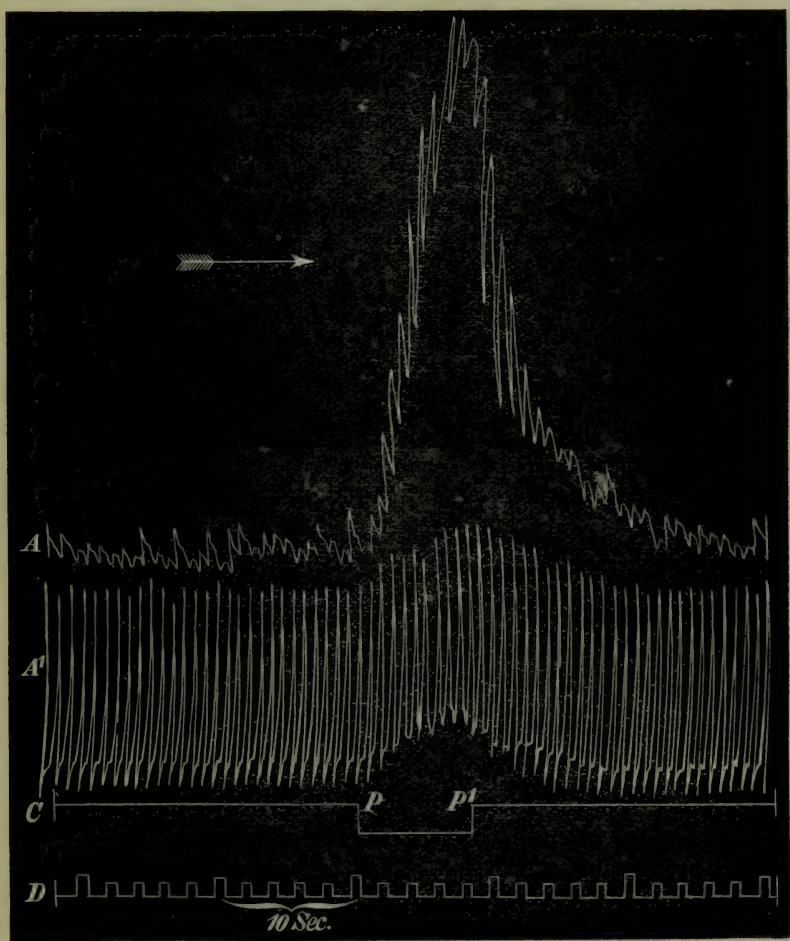
Fig 22.



Pendant que la pression intrapulmonaire s'élève, le volume des poumons augmente. Chien n°. 34. Injection dans la veine jugulaire de 15 mgr. de curare et de 10 mgr. de morphine.

A pression intrapulmonaire. A^1 mouvements respiratoires; chaque élévation correspond à une inspiration, chaque dépression à une expiration *C*. Excitation électrique des bouts périphériques des deux nerfs pneumogastriques; distance des bobines: 9 cm. *P* commencement, P^1 fin de l'excitation.

Fig 23.



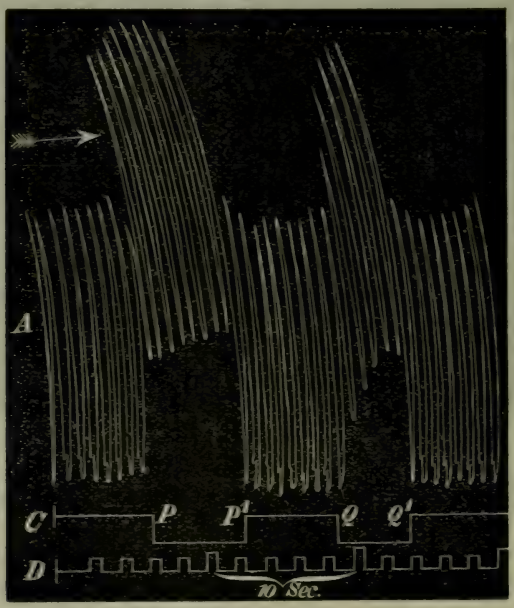
Chien n°. 36. Sans morphine. Les autres circonstances comme dans la figure 22.

Dans les deux figures, A représente la pression intrapulmonaire, A_1 les mouvements respiratoires. La courbe A_1 fût obtenue à l'aide de deux tambours explorateurs, fixés sur la poitrine du chien et mis en rapport avec le tambour enregistreur de Marey. Chaque élévation de la courbe correspond à une inspiration, chaque dépression à une expiration.

Les tracés montrent nettement que, lors de l'excitation des nerfs vagues, la surélévation de la pression intrapulmonaire s'accompagne d'un accroissement de volume des poumons.

Peu de mots suffiront pour faire comprendre la cause du phénomène. Durant l'inspiration, la seringue pousse toujours, quelles que soient les circonstances, la même quantité d'air dans les poumons. Ceux-ci, toutefois, n'ont pas la force nécessaire pour expulser par les bronches resserrées, et dans le temps disponible pour l'expiration, cette même quantité d'air, de sorte qu'ils en retiendront une partie. Quand cette surcharge aura atteint un certain degré, et que la tension élastique des poumons ainsi que celle du thorax seront suffisamment accrues, alors seulement il pourra s'établir un état d'équilibre, où, dans

Fig 24.



Rétrécissement artificiel des voies respiratoires.

A pression intrapulmonaire: chaque élévation correspond à une inspiration, chaque dépression à une expiration, *P* et *Q* commencement, P^1 et Q^1 fin du rétrécissement.

le temps destiné à chaque expiration, la quantité d'air expulsée sera de nouveau égale à celle que la seringue introduit durant l'inspiration.

La chose est rendue encore plus claire par la figure 24, qui reproduit les mouvements respiratoires tels qu'ils deviennent lorsque le tube de caoutchouc est subitement rétréci, près de la trachée. On voit qu'après trois ou quatre mouvements respiratoires l'état d'équilibre ci-dessus défini est déjà atteint, et que, après la suppression du resserrement, les poumons reprennent leur volume primitif en un temps même encore plus court.

Les résultats des expériences, dont il vient d'être question, étant en opposition directe avec quelques idées généralement reçues, je ne puis terminer ce chapitre sans dire un mot de celles-ci.

Ce sont surtout les pathologistes et les cliniciens qui ont insisté sur la connexion étroite des troubles de la circulation avec le mécanisme de la respiration.

Quelques-uns pensent que l'hyperémie de la muqueuse bronchique rétrécit notablement les bronches, d'où résulterait, assez brusquement, un obstacle au passage de l'air. Cette opinion est devenue la base d'une théorie de l'asthme. [1])

Beaucoup d'autres partagent la manière de voir de M. Traube [2]), suivant lequel, en cas d'hyperémie des poumons, les capillaires de ces organes feraient saillie dans les alvéoles. Le calibre

---

[1]) Théorie de Weber; voir, entre autres, Franz Riegel, *Krankheiten der Trachea und der Bronchien*, dans von Ziemssen, *Handbuch der spec. Path. u. Therap.*, IV, 2ième partie, p. 268 suiv.

[2]) Exposée, notamment, dans: F. von Niemeyer, *Lehrbuch der speciellen Pathol. u. Therap.*, 10e éd., T. I, p. 140. Je n'ai pu m'assurer si la vue en question a réellement été émise pour la première fois par M. Traube. Mes tentatives pour la retrouver dans ses „*Gesammelte Beiträge zur Pathologie u. Physiologie*" sont restées infructueuses. Ce n'est pas chose aisée que de faire des recherches dans ces trois gros volumes, qui contiennent de 300 400 communications particulières.

de ceux-ci devient alors moindre, de sorte que la réplétion des poumons par l'air se trouve entravée. On croit devoir expliquer ainsi la dyspnée, qui serait due à une hyperémie pulmonaire.

Très digne d'attention est, enfin, le sentiment de M. von Basch [1]). Celui-ci veut qu'on attache une importance particulière à la pression qui règne dans les capillaires du poumon et qui diminuerait l'extensibilité des alvéoles. La „*raideur pulmonaire*" ainsi produite devrait expliquer pourquoi les mesures de la pression interpleurale négative, faites par Donders sur le cadavre, ont donné d'autres résultats que celles de MM. Jacobson et Adamkiewicz, prises sur des animaux vivants. M. von Basch croit même pouvoir calculer, par la différence des résultats de ces deux séries d'expériences, la pression existant dans les capillaires des poumons. En outre [2]), contrairement à l'avis de M. Traube, un système capillaire surabondamment rempli augmenterait la capacité pulmonaire, car, en cas de réplétion plus grande, les capillaires ne se distendent pas seulement en largeur, mais aussi en longueur.

Pour démontrer que l'hyperémie des poumons doit nécessairement, par un effet physico-mécanique, occasionner l'agrandissement du volume de ces organes, en même temps que leur raideur, M. von Basch fait l'intéressante expérience qui suit. Autour d'un large et souple tube de caoutchouc, qui communique avec un manomètre, on roule en spirale un tube étroit de caoutchouc, également de consistance molle. Le tube large figure un alvéole, l'étroit un vaisseau capillaire. Lorsque de l'eau est poussée à travers le tube étroit, le manomètre

---

[1]) S. v. Basch, *Ueber eine Function des Capillardruckes in den Lungenalveolen*, dans *Wiener med. Blätter*, 1887, p. 465.

[2]) *Id.*, *Ueber Lungenschwellung und Lungenstarrheit*, dans *Wiener med. Presse*, 1888, n 17, 23 et 24.

Id., *Die cardiale dyspnoe und das cardiale Asthma*, dans *Klinische Zeit-und Streitfragen*, Bd. I, H. 3 u. 4.

indique une aspiration dans le tube large; autrement dit, en cas d'augmentation de la pression capillaire, la paroi des alvéoles est distendue.

L'augmentation de raideur du poumon hyperémié est démontrée en plaçant le système des deux tubes dans un vase et le soumettant à une certaine pression. Le remplissage du tube étroit fait que le tube large résiste mieux à la pression qui règne dans le vase. La paroi du tube large a donc gagné en raideur.

M. von Basch ne manque pas de tirer de sa théorie des déductions pathologiques nombreuses et de grande portée, auxquelles, toutefois, nous n'avons pas à nous arrêter. La théorie peut s'appuyer sur des données physiques irréfutables, mais les considérations de mesure et de nombre y ont été complètement perdues de vue. En pareille matière, la mesure et le nombre ne peuvent s'obtenir que par l'expérimentation directe sur des animaux.

Si, pour réfuter péremptoirement les idées qui viennent d'être citées, nous n'avons qu'à renvoyer aux résultats des expériences mentionnées plus haut, il n'en est plus de même lorsqu'il s'agit de recherches expérimentales dont les résultats ne s'accordent pas avec les nôtres. Un examen critique devient alors nécessaire, afin que ceux des lecteurs pour qui les résultats sont la chose essentielle ne restent pas dans le doute absolu quant au côté où la verité se trouve.

Sous ce rapport, nous avons à nous occuper spécialement des recherches de M. Grossmann [1]), qui, d'une part, ont servi de base à la théorie de M. von Basch et, d'autre part, ont dû fournir la confirmation de cette théorie.

Tout d'abord, une objection sérieuse peut être faite à la marche logique du travail de M. Grossmann.

---

[1]) Michael Grossmann: *Das Muscarin-Lungenödem. Ein Beitrag zur Lehre von der Entstehung des acuten allgemeinen Lungenödems*, dans *Zeitschr. f. klinische Medicin*, 1887, T, XII, p. 550.

Id. Experimentelle Untersuchungen zur Lehre vom acuten allgemeinen Lungenödem, *ib.* 1889, T. XVI, p. 161 et 270.

Il étudie l'action de la muscarine sur les poumons d'un chien dont la respiration est entretenue artificiellement, et il observe qu'après l'administration du poison l'insufflation de l'air est fortement entravée. Cette observation devient le point de départ de toute une série d'expériences [1]), tandis qu'il admet, sans un mot à l'appui, comme allant de soi, que le surcroît de résistance dans les poumons est l'effet direct ou indirect des changements survenus dans la circulation. Plus tard seulement, au bout de deux années [2]), le résultat d'une nouvelle série d'expériences lui suggère l'idée que peut-être il y aurait à tenir compte du spasme bronchique. Et ce n'est que vers la fin du travail [3]) qu'une faible tentative est risquée pour séparer l'une de l'autre ces deux influences.

Pour cette raison déjà, le travail de M. Grossmann ne pourra jamais être cité comme preuve que des troubles de la circulation seraient capables d'apporter des obstacles mécaniques à la respiration.

Mais la méthode employée par M. Grossmann dans ses recherches laisse, elle aussi, beaucoup à désirer. Un chien ayant été paralysé par le curare, la respiration est entretenue artificiellement et les mouvements respiratoires sont enregistrés. A la trachée de l'animal est fixée une canule, pourvue de soupapes et d'un ressort. M. von Basch a construit la canule et croit, à son aide, introduire l'air sous une *pression* toujours égale [4]). M. Grossmann, toutefois, dit que „dans toutes circonstances des *quantités* égales d'air [5]) sont intro-

---

[1]) *Id.*, *ib.*, 1887,

[2]) *Id.*, *ib.*, 1889, T. XVI, p. 271. „*Un examen plus attentif fait voir toutefois qu'il y a encore différentes autres causes qui pourraient rendre plus difficile la dilatation des poumons. La résistance, en effet, pourrait tenir aussi à un spasme bronchique.*"

[3]) *Id.*, *ib*, T. XVI, p. 293 et 294.

[4]) *Wiener med. Blätter*, 1887, p. 466. „*A pression égale de l'air durant l'insufflation, le poumon n'atteint pas le même volume que précédemment.*"

[5]) *l.c.*, T. XII, p. 558, en haut.

duites dans les poumons." Or, par la nature même des choses, il est impossible qu'à ces deux conditions il soit satisfait en même temps, et l'inspection des courbes publiées montre qu'elles n'ont été remplies ni l'une ni l'autre. En effet, lors de l'apparition de la raideur pulmonaire, les mouvements respiratoires deviennent plus faibles, puis cessent complètement. L'amoindrissement des mouvements respiratoires est contraire à la condition de M. Grossmann, leur cessation complète l'est en même temps à celle de M. Grossman et à celle de M. von Basch. Pour qu'une pression finie ne fût plus capable de dilater les poumons, la tension élastique du tissu pulmonaire devrait être infinie.

Je n'insisterai pas davantage sur la méthode que M. Grossmann a suivie dans ses recherches, ni sur les résultats qu'elle a fournis. Une de ses assertions, pourtant, doit encore être mentionnée, parce qu'elle imprime en quelque sorte un sceau sur le travail entier. M. Grossmann étudie l'effet de l'excitation des nerfs vagues sur la résistance offerte par les poumons. Or, cette résistance étant mesurée, suivant la méthode qu'il applique, d'après les excursions des mouvements respiratoires artificiellement entretenus, il dit: „*qu'en général l'excitation des vagues n'a absolument aucune influence sur les excursions respiratoires*". [1]).

Si l'on se rappelle le résultat auquel sont arrivés presque tous les expérimentateurs récents, et que moi-même j'ai pu constater sans exception sur tous les chiens étudiés à ce point de vue, il deviendra évident que, par l'assertion citée, M. Grossmann a prononcé son propre arrêt.

---

[1]) *l. c.*, T. XII, p. 582.

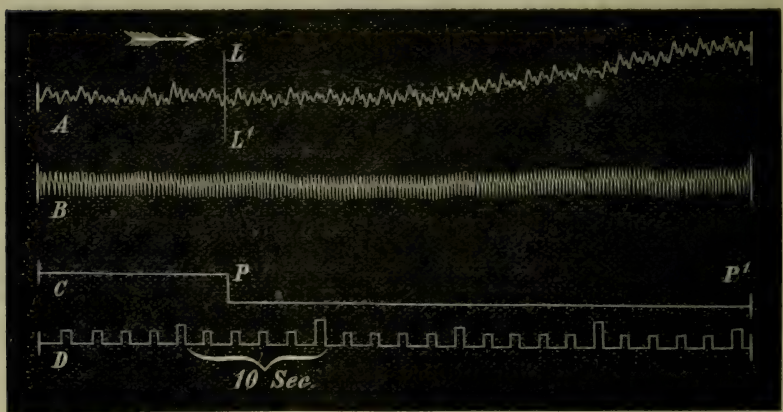
CHAPITRE V.

Tonus des nerfs vagues. Excitation réflexe des vagues. Contractions rhythmiques et excitabilité directe des muscles bronchiques.

A. Tonus des nerfs vagues.

Lorsque les centres bulbaires se trouvent dans des conditions anssi normales que possible, ou du moins ne sont pas irrités d'une manière particulière, le tonus entretenu dans les muscles bronchiques est, chez le chien [1]), faible. On peut le mesurer par l'abaissement que la pression intrapulmonaire éprouve à la suite de la section des vagues. Chez trois des six chiens qui m'ont servi à cette mesure, l'abaissement de la pression intrapulmonaire était imperceptible, c'est-à-dire, moindre que 1^{mm} d'eau, alors pourtant que l'excitation, provoquée immédiatement après la section, donnait lieu à une élévation notable.

Fig. 25.



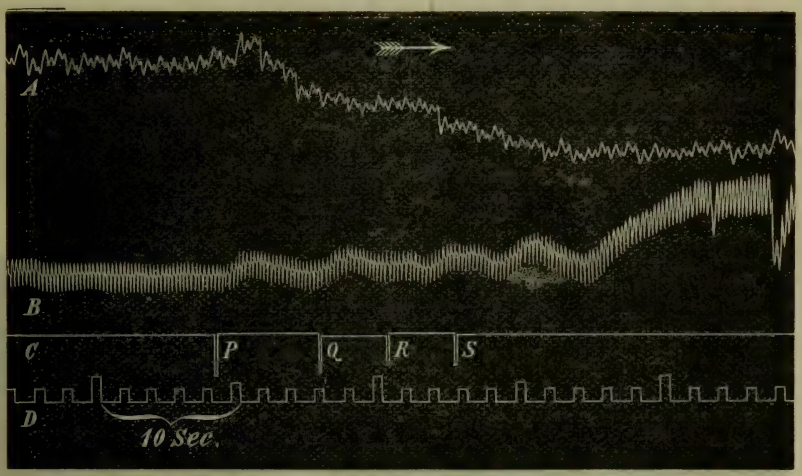
Tonus du nerf pneumogastrique produit par l'acide carbonique. Injection dans la veine jugulaire de 20 mgr de curare. Thorax ouvert. *A* Pression intrapulmonaire. *B* Pression du sang. En *P* commence l'introduction de 3.7°/₀ d'acide carbonique mélangé à l'air. Le même instant est indiqué par LL^1.

---

[1]) Chez le cheval, M. Chauveau a trouvé pour ce tonus une valeur beaucoup plus forte. Voir, à ce sujet, p.8.

Chez les trois autres chiens, l'abaissement fut de 7, de 24 et de 2^{mm} d'eau. Selon toute probabilité, ces différences sont dues à la proportion plus ou moins grande de l'acide carbonique contenu dans le sang. Il en coûte peu de peine, en effet, pour procurer du tonus aux nerfs vagues, ou pour y renforcer un tonus déjà existant. On n'a, pour cela, qu'à faire respirer au chien, un mélange gazeux contenant une petite quantité de CO_2. Dans la figure 25 sont enregistrées la pression du sang et la pression intrapulmonaire d'un chien dans les poumons duquel on introduisait un mélange où la proportion de CO_2 s'élevait à 3,7°/₀.

Fig. 26.



Continuation de la fig. 26. L'inspiration de 3,7°/₀ d'acide carbonique a été maintenue pendant longtemps.

En *P* on applique une ligature au nerf pneumogastrique gauche, en *Q* il est coupé. *R* Ligature et *S* section du pneumogastrique droit.

Les autres circonstances comme dans la fig. 25.

Au bout de 13,7 secondes, la pression intrapulmonaire commence à augmenter lentement. En P¹ le tracé est interrompu, l'introduction de CO_2 ayant été suspendue. Après que l'inspiration de CO_2 a été rétablie et, cette fois, continuée longtemps sans interruption, on obtient les tracés de la fig. 26. En *P* a eu lieu la ligature du vague gauche, en *Q* sa section, en *R* la ligature du vague droit, en *S* la section de ce nerf.

La pression intrapulmonaire, que l'inspiration de CO_2 avait fait monter de 12 ou 13^{mm} d'eau, redescend, à la suite de la section des vagues, à sa valeur primitive.

B. Excitation réflexe des vagues.

Autant l'effet de l'exitation directe des vagues est invariable et sûr, autant sont capricieux les résultats qu'on obtient par l'excitation réflexe. J'ai appliqué celle-ci

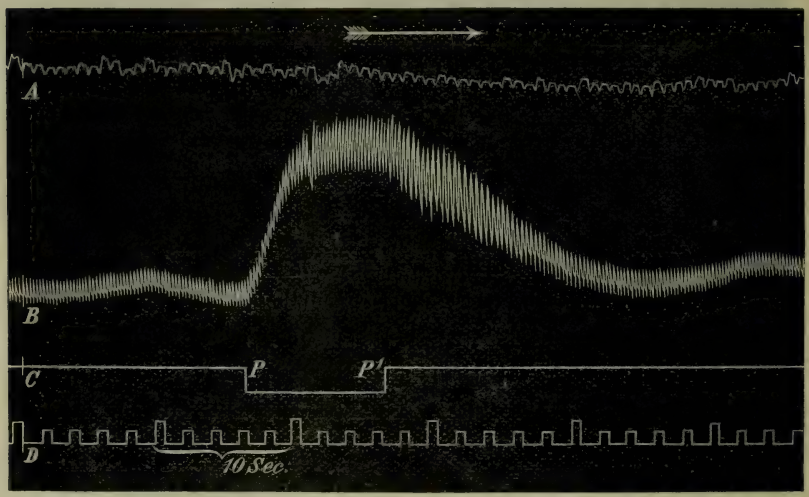
1° en faisant agir des courants induits sur le bout central d'un nerf vague coupé,

2° en excitant de la même manière le bout central d'un nerf sciatique,

3° en insufflant dans les narines un gaz irritant.

1°. Par l'excitation du bout central d'un vague je n'ai pas obtenu de changement dans la pression intrapulmonaire. Bien que cette première des trois méthodes soit la moins sensible, parce que l'effet de l'excitation devra toujours se restreindre à un

Fig. 27.



Excitation centrale du nerf sciatique. Même chien que celui de la fig. 34. Thorax non ouvert. Injection dans la veine jugulaire de 20 mgr. de curare. *A* pression intrapulmonaire. *B* pression du sang. *C* excitation électrique du bout central du sciatique droit, distance des bobines: 6 cm. *P* commencement, *P'* fin de l'excitation.

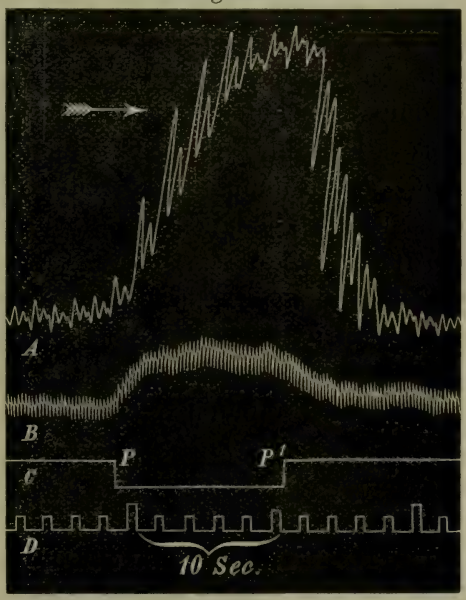
seul poumon, elle l'est suffisamment pour donner au résultat sa pleine valeur. Je ferai remarquer, toutefois, que l'expérience n'a été exécutée que sur quatre chiens.

2°. L'excitation du bout central du nerf sciatique a conduit à des résultats très variables. Ordinairement, la pression intrapulmonaire ne changeait pas, ou le changement était très faible; chez l'un des chiens, toutefois, elle a notablement monté, chez un autre, notablement baissé.

Comme exemple du cas général, j'indiquerai la fig. 27. En PP^1, le bout central du sciatique droit a été excité, la distance des bobines étant de 6^{cm} La pression du sang monte de 127^{mm} de mercure jusqu'à 206^{mm}, mais la pression intrapulmonaire reste à peu près la même [1]).

L'exemple unique d'une ascension notable est représenté dans la fig. 28. En PP^1, le sciatique droit est excité, la distance des bobines étant de 9^{cm}. La pression du sang augmente un peu, la pression intrapulmonaire s'élève de 35^{mm}d'eau. A la suite d'une excitation un peu plus prolongée, la distance des bobines restant la même, la pression intrapulmonaire monta de 52^{mm}. Et

Fig. 28.



Excitation centrale du nerf sciatique. Chien no. 29. Distance des bobines: 9 cM. Les autres circonstances comme dans la fig. 27.

[1]) Les expériences de ce genre ne peuvent pas servir à prouver que les changements dans la circulation sont incapables d'apporter des obstacles mécaniques à la respiration. Les deux vagues sont intacts, de sorte que le centre bulbaire, affecté par la modification dans le mouvement du sang, pourrait empêcher l'action mécanique directe éventuellement exercée dans les poumons.

lorsque la distance des bobines fut agrandie jusqu'à 12^{cm} les surélévations furent encore de 26 et de 27^{mm} d'eau.

Chez ce chien, l'excitation du sciatique fut répétée neuf fois, et, d'une manière générale, les neuf courbes obtenues ressemblent parfaitement à celle qui a été figurée. Après cela, les deux vagues furent coupés, puis on excita de nouveau le sciatique. Cette fois, la pression intrapulmonaire ne changea pas. L'excitation directe des nerfs pneumo-gastriques produisait une surélévation de plus de 100^{mm} d'eau.

Quant à l'expérience dans laquelle la pression intrapulmonaire s'abaissa, ce que j'ai à en dire trouvera mieux sa place dans le chapitre suivant, où sera traitée la question de savoir s'il existe, ou non, des dilatateurs des bronches.

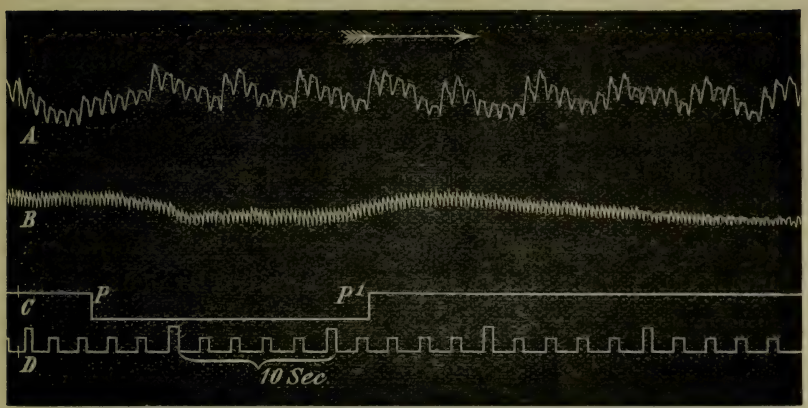
3°, La troisième manière dont nous nous sommes servi pour produire l'excitation réflexe des vagues consistait à insuffler dans les narines du gaz CO_2 ou SO_2. Les surélévations de la pression intrapulmonaire furent beaucoup plus faibles que je ne l'avais attendu. Deux chiens seulement ont servi à ces expériences, et l'ascension la plus forte après l'insufflation de SO_2 a été de 13^{mm} d'eau. L'expérience ayant été répétée chez le même chien, le résultat fut négatif.

L'insufflation de CO_2 n'a déterminé aucun changement dans la pression intrapulmonaire.

C. Contractions rhythmiques et excitabilité directe des muscles bronchiques.

Parfois, les muscles bronchiques présentent des contractions assez régulières, rhythmiques, ordinairement faibles (voir, entre autres, fig. 18 p. 35). Ces contractions ne sont pas dues à des actions se passant dans le centre bulbaire, puisque, au contraire, elles deviennent surtout manifestes lorsque les vagues sont coupés. Peut-être même sont-ce précisément des actions de ce centre qui dépriment les contractions. Elles ne sont pas produites non plus par les terminaisons nerveuses dans les muscles, car on les voit encore très bien (fig. 29) après que

Fig. 29.



Contraction rhythmique des muscles bronchiques.
Injection sous-cutanée de morphine. Thorax ouvert. Injection dans la veine jugulaire de 0,35 mgr. de sulf. d'atropine.
A pression intrapulmonaire. *B* pression du sang. *C* excitation électrique du bout périphérique du nerf pneumogastrique gauche; distance des bobines: 6 cm. *P* commencement, P^1 fin de l'excitation.

l'action des vagues sur les muscles bronchiques a été complètement supprimée au moyen de l'atropine [1]).

La cause du rhythme doit donc être cherchée dans la substance musculaire elle-même, qui, tout comme les fibres musculaires lisses des parois artérielles, de l'urèthre et de tant d'autres organes, peut être dit *automatiquement excitable* [2]).

Les contractions rhythmiques des muscles bronchiques sont toutefois faibles et ne jouent donc qu'un rôle subordonné. En cas d'intoxication par CO_2, les vagues étant intacts, on observe quelquefois dans la pression intrapulmonaire des oscillations d'amplitude plus grande. Voir par exemple fig. 34, p. 65.

L'excitation électrique directe des poumons présente quelques

---

[1]) Voir Chap. VIII.

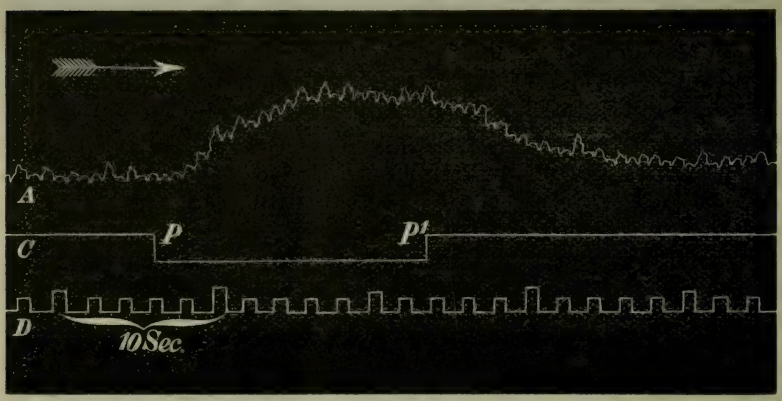
[2]) Th. W. Engelmann: *Over de voorwaarden en oorzaken der spontane bewegingen van den ureter*, dans *Onderzoekingen gedaan in het physiol. Labor. der Utrechtsche Hoogeschool*, 2e sér., III, p. 1.

Id. *Zur Physiologie des Ureter. Archiv für die gesammte Physiol.*, 1869 II, p. 243.

difficultés. Les courants induits doivent, pour faire monter la pression intrapulmonaire, avoir une grande intensité, et même alors la courbe de contraction n'a qu'une faible hauteur. De plus, sous l'influence de la forte excitation, le cœur s'arrête immédiatement. Il paraît être subitement paralysé ou tué, de sorte que l'expérience s'exécute encore le mieux sur un animal mort.

La fig. 30 est relative à un chien qui a été sacrifié par hémorragie. Le thorax est largement ouvert et les deux vagues

Fig. 30.



Spasme bronchique produit par excitation électrique directe des poumons. Chien mort par perte de sang.

A. pression intrapulmonaire. *C*. Excitation éléctrique directe des poumons, distance des bobines : 0. *P* commencement, *P'* fin de l'excitation.

sont sectionnés. L'excitation de leurs bouts périphériques fait monter la pression intrapulmonaire de 43^{mm} d'eau.

Deux électrodes à très grande surface étant alors glissées à droite et à gauche entre les feuillets de la plèvre on excite en PP^1, la distance des bobines étant 0. Pour empêcher que les muscles thoraciques, qui lors de l'excitation électrique se contractent également, ne compriment les poumons et ne modifient ainsi la pression intrapulmonaire, de solides cordons de soie sont attachés aux extrémités libres des côtes sectionnées

et celles-ci sont fortement tirées en dehors. On veille aussi à ce que le diaphragme reste écarté de la base des poumons.

L'excitation ne détermine qu'une lente contraction des muscles bronchiques, laquelle fait monter de 13^{mm} d'eau la pression intrapulmonaire.

L'expérience a été répétée plusieurs fois, avec le même résultat [1]).

CHAPITRE VI.

Existe-t-il des bronchodilatateurs?

Pour résoudre la question qui fait l'objet de ce chapitre, il convient de rechercher, avant tout, jusqu'à quel point notre méthode est capable de mettre en évidence, par l'abaissement de la pression intrapulmonaire, une dilatation des bronches. A cet effet, on n'a qu'à mesurer, dans une phase déterminée de l'inspiration, la pression intrapulmonaire en cas de respiration accélérée et en cas de respiration très lente. Dans le premier cas, la pression intrapulmonaire sera composée de la tension élastique des poumons et de la résistance des bronches; dans le second, elle fera équilibre presque tout entière à la tension pulmonaire seule, et cela d'autant plus complètement que la fréquence des mouvements respiratoires sera plus petite. Plus sera lent, en effet, le courant d'air envoyé dans les bronches, moins celles-ci pourront, par leur résistance, augmenter la pression intrapulmonaire. La différence de la pression intrapulmonaire dans les deux cas fournira donc une

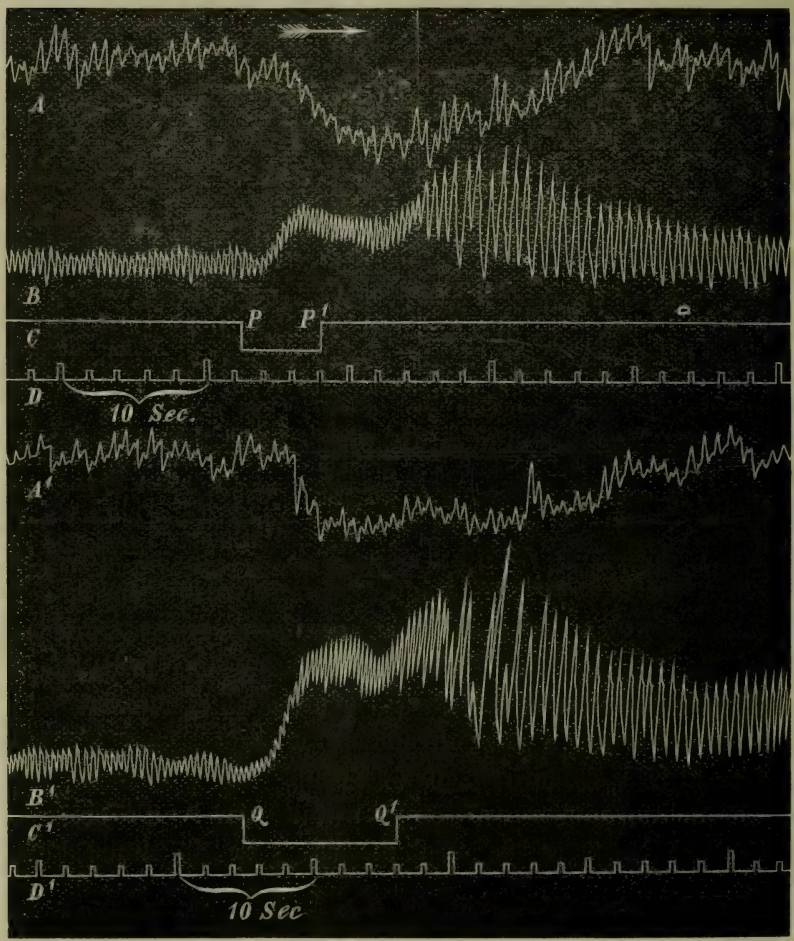
---

[1]) Je n'ai fait, jusqu'ici, aucune expérience pour étudier l'excitabilité directe après l'empoisonnement par l'atropine. Une pareille expérience pourrait décider si l'excitation électrique agit seulement sur les terminaisons nerveuses dans les muscles, ou si son influence se fait sentir aussi sur la substance musculaire elle-même. La seconde hypothèse est la plus probable.

mesure exacte pour la résistance des bronches. Des recherches spécialement dirigées vers ce but m'ont fait voir que la différence en question s'élevait, dans différentes phases de la

Fig. 31

Réduction photographique aux $\frac{4}{5}$ de la grandeur naturelle.



Elargissement des bronches.

Injection sous-cutanée de curare.

A et *A'* pression intrapulmonaire. *B* et *B'* pression du sang. *C* Excitation électrique du bout central du nerf sciatique droit; distance des bobines: 10 cm. C^1 id. distance des bobines 8 cm. *P* et *Q* commencement, *P'* et *Q'* fin de l'excitation.

respiration, à 40^{mm} d'eau et plus, de sorte q'une dilatation suffisante des bronches devrait indubitablement se traduire par un abaissement considérable de la pression intrapulmonaire.

Décrivons maintenant l'expérience à laquelle il a déjà été fait allusion au chapitre précédent, et dans laquelle la pression intrapulmonaire a effectivement diminué d'une façon assez notable.

Chez un chien faiblement curarisé, les nerfs vagues sont mis à découvert, mais laissés intacts; le sciatique droit, également mis à nu, est sectionné, et son bout central est placé sur les électrodes. Le thorax reste fermé. L'effet produit par l'excitation du sciatique peut être apprécié au moyen de la fig. 31.

Les irrégularités de la pression intrapulmonaire doivent être expliquées par l'imperfection de la paralysie curarique. En *PP'* on a excité avec une distance des bobines de 10^{cm}, en *QQ'* avec une distance de 8^{cm}. L'abaissement de la pression intrapulmonaire est de 20^{mm} d'eau en *PP'*, de 17^{mm} en *QQ'*. Après qu'un pareil abaissement a été enregistré quatre fois, les vagues sont sectionnés et le sciatique est de nouveau excité. La pression intrapulmonaire n'éprouve maintenant aucune altération.

Il résulte de là, sans équivoque, que l'excitation déterminée sur le sciatique était réfléchie vers les poumons par la voie des pneumogastriques. Il ne peut pas exister de doute non plus quant à la nature de l'action produite à l'arrivée de l'excitation dans les poumons. De même, en effet, qu'au Chapitre IV il a été catégoriquement démontré que la cause de la *surélévation* de la pression intrapulmonaire siège uniquement dans les muscles bronchiques, qui par leur *contraction resserrent* les bronches, de même nous devons ici tenir pour démontré, de façon non moins certaine, que l'*abaissement* de la pression intrapulmonaire est dû à une *dilatation* des bronches, laquelle à son tour doit être l'effet d'un *relâchement* des muscles bronchiques.

Mais, cette relation constatée, s'ensuit-il qu'il se trouve dans le nerf vague des fibres nerveuses spéciales, dont l'excitation

directe aurait pour conséquence le relâchement des muscles bronchiques? Sommes-nous maintenant obligés d'admettre l'existance de bronchodilatateurs?

A cette question, je réponds par la négative. Il n'est pas difficile, en effet, de trouver une autre cause pour le relâchement susdit. Bien que devant, provisoirement, m'abstenir d'un jugement formel, je ne crois pas faire une hypothèse trop risquée en supposant que le centre bulbaire, baigné de sang riche en acide carbonique, entretenait un tonus dans les muscles des bronches. L'excitation du bout central du sciatique aurait ensuite pu modifier la circulation et diminuer la proportion de CO_2 dans le centre bulbaire, d'où devait résulter l'affaiblissement du tonus des muscles bronchiques.

Cette hypothèse s'appuie surtout sur le fait que, précisément chez le chien en question, le tonus des vagues, dont l'existence est relativement si rare, présentait une valeur très forte, de 24^{mm} d'eau. Elle est étayée, en outre, par la circonstance que dans tout le cours de nos recherches un abaissement notable de la pression intrapulmonaire, à la suite d'excitation, n'a eu lieu que chez ce seul chien, bien que nombre de fois nous ayons appliqué, par voie directe et par voie réflexe, des stimulus de nature et d'intensité variées.

La forme de la courbe donne également quelque indication en faveur de l'hypothèse; lors de l'excitation plus forte, en Q, la pression intrapulmonaire s'abaisse à peu près de la même quantité que lors de l'excitation plus faible en P, mais la chute est plus rapide. Ensuite, pendant toute la durée de l'excitation et même assez longtemps après, la pression se maintient à la même hauteur pour ne se relever que plus tard. Les choses se passent comme si, lors de l'excitation du sciatique, les muscles bronchiques perdent leur tonus, et que, en conséquence, les bronches restent dilatées.

Pour vérifier l'hypothèse en question, je me propose de rechercher quel est l'effet de l'excitation du sciatique lorsque,

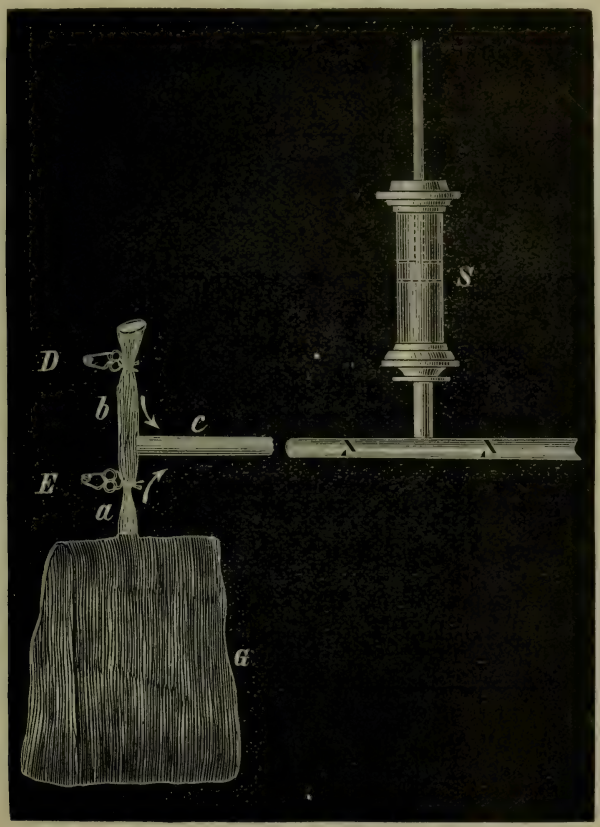
au préalable, le tonus des vagues a été intentionnellement renforcé. Nous avons déjà vu, dans le chapitre précédent, de quelle manière ce renforcement peut être obtenu.

CHAPITRE VII.

Influence de l'inhalation de quelques gaz.

J'ai étudié l'influence exercée par l'inhalation de l'oxygène, de l'azote, de l'acide carbonique et de l'acide sulfureux. Les trois premiers de ces gaz furent préparés à l'état pur, ou

Fig. 32.



Manière d'insuffler dans les poumons divers gaz.

presque pur, et conservés dans un grand sac à gaz. *G* (fig. 32). Pour faciliter l'écoulement du gaz, on enleva le robinet du sac, puis la large ouverture fut mise en communication directe avec un large tube en T, *a b c*.

Les deux pinces *D* et *E* n'ont pas besoin de description. En fermant subitement l'une et ouvrant simultanément l'autre, on peut à un moment donné empêcher l'accès de l'air extérieur et remplacer celui-ci par le gaz du sac, ou, réciproquement, faire de nouveau affluer subitement l'air atmosphérique au lieu du gaz.

O.

Les expériences faites avec l'oxygène eurent un résultat négatif. Il convient de mentionner, toutefois, qu'elles n'ont porté que sur un seul chien.

Az.

L'azote devant servir aux expériences fut préparé, en grande quantité, en faisant passer du chlore par une dissolution aqueuse d'ammoniaque [1]). Le gaz mis en liberté était d'abord filtré à travers une couche d'ouate, pour retenir les fines particules de $Az\,H_4\,Cl$ qui y sont suspendues sous forme de brouillard. Ensuite, il venait se laver successivement dans l'eau, l'acide sulfurique et la potasse.

Tandis que l'azote préparé d'une autre manière a toujours une odeur plus ou moins sensible, le nôtre était *parfaitement inodore*. La recherche quantitative de l'oxygène qui aurait encore pu y être mêlé apprit qu'il en contenait moins de 0,2 %, chiffre qui représente aussi la limite d'exactitude de notre analyse.

L'inhalation de l'azote a conduit, chez les deux chiens sur lesquels elle fut pratiquée, à des résultats différents.

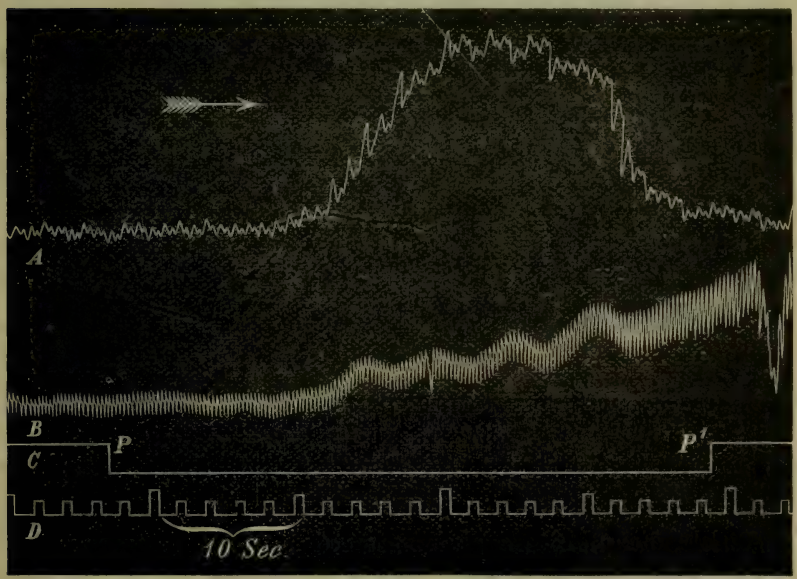
---

[1]) Mon collègue, M. van Bemmelen, a eu l'obligeance de m'assister dans cette opération.

Chez le chien n° 27, on n'observa aucun changement, ou seulement un changement insignifiant, dans la pression intrapulmonaire, même lorsque l'inhalation d'azote fut continuée sans interruption pendant 40 secondes. Lors de cette dernière expérience, la pression du sang augmenta considérablement. L'inhalation de CO_2, pratiquée immédiatement après et maintenue beaucoup moins longtemps, fit monter la pression intrapulmonaire de 102^{mm} d'eau.

Chez le chien n° 29, au contraire, nous pûmes constater à différentes reprises, lors de l'inhalation d'azote, une contraction passagère des muscles bronchiques, contraction qui était plus forte lorsque l'introduction du gaz durait plus longtemps. La fig. 33 en donne un exemple.

Fig. 33.



Inhalation d'azote.
Injection dans la veine jugulaire de 20 mgr. de curare. Thorax ouvert.
A pression intrapulmonaire. *B* pression du sang *PP*¹ Période d'admission de l'azote.

Un fait remarquable se présenta, dans ces expériences, quant aux temps où la contraction commençait et finissait. Il y avait une période latente, de 12,8 secondes en moyenne. Quand l'introduction de l'azote est maintenue pendant moins de 11 secondes, la contraction ne commence qu'après qu'on a cessé de faire arriver le gaz. L'inhalation est-elle, au contraire, continuée longtemps, alors les muscles peuvent s'être déjà relâchés avant la fin de l'expérience. Ce dernier cas est représenté dans la figure de la page précédente. L'introduction de *Az* a duré ici 41,5 secondes.

CO_2.

Dans le Chapitre V, en traitant du tonus des vagues, nous avons déjà parlé des effets de l'inhalation d'un gaz qui contient une faible proportion d'acide carbonique. Ici, je mentionnerai encore quelques expériences dans lesquelles les poumons furent traversés par un courant d'acide carbonique pur, ou presque pur. On y obtient, avec une période latente de $8^{sec},3$ en moyenne, de très fortes surélévations de la pression intrapulmonaire, et lors des abaissements subséquents il se produit d'ordinaire une série d'oscillations rhythmiques assez étendues. La figure 34 peut servir d'exemple.

La période latente a ici, fortuitement, tout juste la valeur moyenne de $8^{sec}.3$, et la surélévation est de 102^{mm} d'eau.

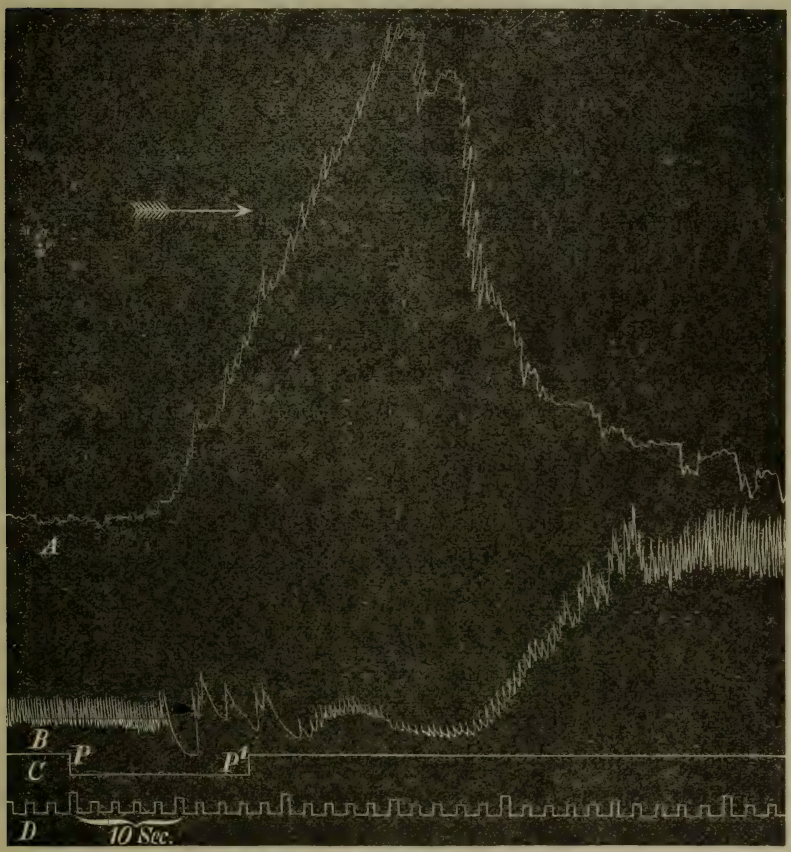
L'ascension la plus forte fut obtenue dans un cas où l'introduction de CO_2 avait été continuée si longtemps que le chien fut asphyxié. Au bout de 1 minute, le cœur avait déjà cessé de battre et la pression du sang était tombée à 0; 16 secondes plus tard, la pression intrapulmonaire, qui avait été constamment croissante, atteignit son maximum, soit plus de 304^{mm} d'eau. Elle avait augmenté de plus de 175^{mm} [1]).

La dépression se fit rapidement, et elle présenta de nouveau

---

[1]) Pour la mesure de surélévations encore plus fortes, nos appareils se montrèrent insuffisants. Ils avaient été construits surtout dans le dessein de faire nettement ressortir les petites différences de pression.

Fig. 34.
Réduction photographique aux $\frac{3}{4}$ de la grandeur naturelle.



Inspiration d'acide carbonique.
Injection dans la veine jugulaire de 20 mgr. de curare et de 10 mgr. de morphine. Thorax ouvert.
A pression intrapulmonaire. *B* pression du sang. *PP*¹ Période d'admission de l'acide carbonique.

les oscillations assez régulières que nous avons déjà décrites précédemment, comme l'effet de contractions rhythmiques. Quelques ondulations avaient aussi été visibles pendant la dernière partie de l'ascension.

Il est à remarquer que les muscles bronchiques, lorsque des contractions y sont provoquées par l'excitation du centre

bulbaire au moyen de CO_2, ne montrent, en tant que nos expériences permettent d'en juger, aucune trace de fatigue. Si la proportion de CO_2 est faible, la pression intrapulmonaire monte peu, mais elle conserve la hauteur acquise, aussi longtemps qu'on continue à introduire dans les poumons, au lieu d'air atmosphérique, le mélange gazeux contenant CO_2 [1]. Lorsque la proportion de CO_2 est très forte, la pression intrapulmonaire continue à s'élever jusqu'à ce que l'animal meure d'asphyxie.

Les expériences ci-dessus rapportées ont été faites sur des chiens dont les deux vagues étaient intacts. J'ai examiné séparément si l'acide carbonique serait peut-être capable d'exciter la substance musculaire elle-même. A cet effet, le gaz fut introduit dans les poumons d'animaux dont les vagues avaient préalablement été sectionnés. Or, en opérant de cette manière, on n'observa jamais une surélévation de la pression intrapulmonaire. Comme exemple, je rappellerai la fig. 19 p. 36.

SO_2.

Finalement, je mentionnerai les expériences dans lesquelles de l'acide sulfureux avait été mêlé à l'air respiré par le chien.

On fait passer un courant d'air par un flacon de Woulff contenant une dissolution aqueuse d'acide sulfureux. Du flacon, le courant est conduit à la seringue par *H* (Pl I, fig. 1); en chassant l'air avec plus ou moins de force à travers le flacon, on peut, à volonté, augmenter ou diminuer la proportion de SO_2 dans l'air insufflé.

L'expérience a été exécutée, avec des résultats semblables,

---

[1]) L'expérience n'a été prolongée que pendant quelques minutes, et il n'a pas été fait de recherches particulières quant à la fatigue éventuelle en cas d'excitation par CO_2.

sur deux chiens. Chez le chien No. 21, la pression intrapulmonaire s'éleva de 42^{mm} d'eau, après une période latente de 8,5 secondes. Chez le chien No. 22, la période latente fut de 10^{sec},7 et l'ascension de 16^{mm} d'eau. De la longue durée de la période latente on peut inférer que le gaz a été conduit par les vaisseaux sanguins au centre respiratoire, ou peut-être à la muqueuse nasale, et que là seulement il a exercé son action excitante. Il serait facile, d'ailleurs, de vérifier directement cette présomption. On n'aurait qu'a couper les vagues avant de faire respirer l'air chargé d'acide sulfureux, et à voir si alors la pression intrapulmonaire ne s'élève pas. En ce moment toutefois, je n'ai pas à citer de pareille expérience. Les deux chiens Nos. 21 et 22, qui avaient servi une première fois, ne pouvaient y être employés, car, même avec les vagues intacts, ils ne réagirent plus quand on recommença l'insufflation d'acide sulfureux [1]).

CHAPITRE VIII.

Action de quelques poisons. (Curare, atropine, nicotine, morphine, chloroforme.)

Le poison dont j'ai fait le plus d'usage est le *curare.*

Pour rechercher dans quelle mesure cette substance pouvait influencer les résultats de nos expériences, j'ai d'abord étudié chez quelques chiens la contraction des muscles bronchiques alors que les animaux n'avaient encore été narcotisés ou paralysés d'aucune façon.

Le thorax d'un chien fut ouvert tout le long du sternum

[1]) Lors de l'excitation réflexe des vagues par l'insufflation de l'acide sulfureux dans le nez, la répétition de l'expérience resta également sans effet (voir p. 54).

Deux assistants tenaient largement écartées la moitié droite et la moitié gauche, tandis que le diaphragme était repoussé vers le bas avec une large spatule ou avec le plat de la main. Les attaches du péricarde aux plèvres furent déchirées, de sorte que les poumons pouvaient se mouvoir librement de tous les côtés. De cette manière, la respiration artificielle se laissait entretenir régulièrement, sans que la pression intrapulmonaire fût troublée par les mouvements propres de l'animal. A titre d'exemple, je citerai la fig. 9, p. 25, qui montre, à la suite de l'excitation des vagues, une surélévation de 89^{mm} d'eau dans la pression intrapulmonaire.

Cela fait, du curare fut injecté dans la jugulaire. L'injection elle-même n'apporte aucun changement à la pression intrapulmonaire. Après l'injection, — si la dose n'a pas été trop forte — l'excitation des vagues donne lieu à la même surélévation qu'avant l'administration du poison. Mais si la dose est forte, l'effet de l'excitation des vagues y est réduit.

Chez un chien pesant $8^{k},8$, l'injection de curare dans la jugulaire fut répétée à courts intervalles. Avec des doses relativement faibles, l'animal était déjà complètement paralysé; ensuite, on constata en premier lieu une diminution de l'effet que l'excitation des vagues produit sur le cœur. Lorsque la dose totale fut arrivée à 120^{mg}, l'excitation des vagues cessa entièrement de ralentir les battements cardiaques, tandis que la pression intrapulmonaire monta encore de 18^{mm} d'eau. C'est ce que montre la fig. 35.

La paralysie complète des muscles bronchiques est difficile à obtenir avec le curare, car, même après en avoir administré 200^{mg}, nous pûmes encore observer une surélévation de 3^{mm} d'eau.

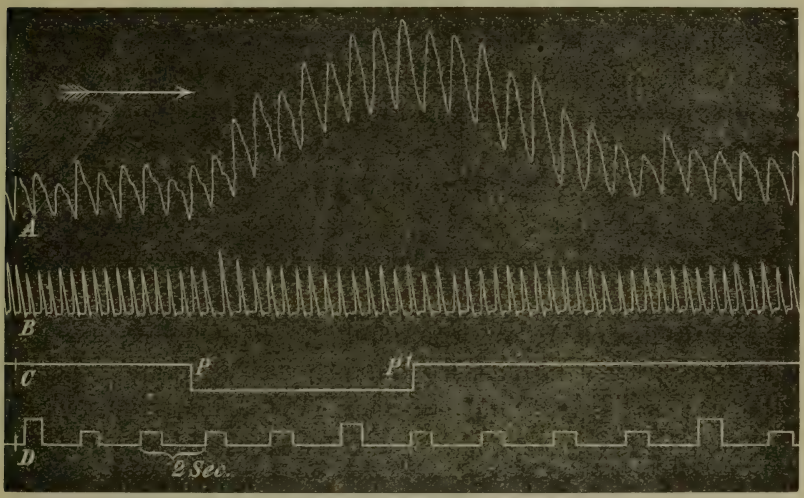
Répétée sur un autre chien, l'expérience donna exactement les mêmes résultats.

Atropine.

En très petites doses déjà, l'atropine est capable de *paralyser complètement* l'action des vagues sur les muscles bronchiques. Chez un chien de 7^{k}, la dose de $0^{mg},35$, introduite

dans la circulation par la jugulaire, fut trouvée suffisante pour déterminer cet effet. Chez un autre chien, de $6^{k},5$, le même résultat fut obtenu avec $0^{mg},3$; chez un troisième, de $9^{k},5$, avec $0,^{mg}5$.

Fig. 35.



Action du curare.

Thorax ouvert. Injection dans la veine jugulaire de 120 mgr. de curare. *A* pression intrapulmonaire. *B* pression du sang. *C* Excitation électrique des bouts périphériques des deux nerfs pneumogastriques; distance des bobines: 4 cm. *P* commencement, P^1 fin de l'excitation.

Cette circonstance fit échouer mon plan primitif, qui était de supprimer par l'atropine l'action des vagues sur le cœur, afin de pouvoir étudier ensuite, sans changement dans la fréquence des battements cardiaques ni dans la pression du sang, la résistance mécanique que le courant d'air éprouve dans les bronches. Quand l'atropine était introduite lentement et avec précaution, il arrivait même que l'action des vagues sur les bronches se trouvait paralysée avant que ne le fût l'action sur le cœur.

C'est ainsi que, chez le chien No. 11, la pression intrapulmonaire ne fut nullement modifiée par l'excitation du vague gauche, tandis que le nombre des pulsations cardiaques fut encore ramené de 225 à 210 par minute et que la pression du sang s'abaissa de 11^{mm} de mercure.

Lorsque, après un long intervalle de repos, l'expérience fut répétée, l'action des vagues sur le cœur se fit de nouveau sentir avec notablement plus de force, mais il n'y avait encore pas trace d'action sur les muscles bronchiques. Dans un autre cas, toutefois, c'est le contraire qui eut lieu. Chez le chien No. 8, après injection de $0^{mg},3$ d'atropine, l'excitation des vagues fit monter de 5^{mm} d'eau la pression intrapulmonaire, tandis qu'aucun changement ne put être constaté ni dans la pression du sang ni dans l'action cardiaque.

Quand la dose d'atropine n'était pas administrée avec une extrême précaution, l'excitation des vagues manquait son effet à la fois sur l'action cardiaque et sur la pression intrapulmonaire.

Les résultats ci-dessus communiqués sont en désaccord avec les observations de plusieurs savants, tels que Franck [1]) Sandmann [2]), Lazarus [3]), qui croyaient précisément trouver dans l'atropine un excellent moyen pour séparer les effets du spasme bronchique de ceux qui sont dus à des troubles de l'action cardiaque. En tant que ces expérimentateurs ont opéré sur des chiens, je ne crois pas trop m'aventurer en attribuant cette différence des résultats à l'insuffisance de leurs méthodes d'expérimentation [4]).

Nicotine.

Pas plus avec la nicotine qu'avec l'atropine je n'ai réussi à séparer convenablement l'action que les vagues exercent sur les muscles bronchiques de celle qu'ils produisent sur le cœur. De ce poison aussi, la dose doit être administrée avec les plus grands ménagements. Chez un chien de $8^{k},5$ et chez un autre de 10^{k}, l'action du vague, tant sur le cœur que

[1]) François Franck, *Contribution à l'étude expérimentale des névroses réflexes d'origine nasale*, dans *Arch. de physiol. norm. et pathol.*, 1889, p. 545.

[2]) G. Sandmann, *Zur Physiologie der Bronchialmusculatur*, dans *Arch. f. Physiol.*, 1890, p. 225.

[3]) Dr. Julius Lazarus, *Ueber Reflexe von der Nasenschleimhaut auf die Bronchiallumina*, dans *Arch. f. Physiol.*, 1891, p. 33.

[4]) Voir plus haut, Chap. I.

sur les bronches, fut paralysée par des doses de 3^{mg} et de 2^{mg}. Chez un chien de $6^{k},5$, après injection de $2^{mg},5$ de nicotine, l'excitation des vagues donna encore distinctement lieu à une diminution de la fréquence des battements du cœur, tandis que la pression intrapulmonaire ne subit aucun changement.

Morphine.

A différentes reprises j'ai employé la morphine à petites doses. L'injection elle-même n'apportait, que les vagues fussent intacts ou sectionnés, pas le moindre changement à la pression intrapulmonaire. L'excitation des vagues conservait aussi, avant et après la section, un effet sensiblement le même.

Des doses plus fortes furent, relativement, très bien supportées. Chez un petit chien de $5^{k},5$, auquel avait été administrée par la jugulaire une dose de 125^{mg}, je pus encore, au moyen de l'excitation des vagues, faire monter de 21^{mm} d'eau la pression intrapulmonaire. L'action du cœur était déjà devenue irrégulière, le pouls était petit et la pression du sang avait notablement baissé.

L'action de doses encore plus fortes n'a pas été essayée.

Chloroforme.

J'ai maintes fois aussi fait usage du chloroforme. Bien que n'ayant pas étudié d'une manière spéciale l'action de ce narcotique, je puis dire pourtant que l'inhalation de doses modérées ne préjudicie pas à l'action des muscles bronchiques.

CHAPITRE IX.

Asthme nerveux.

Pour expliquer les phénomènes que présente un accès d'asthme, trois théories, „*soutenues avec la même décision par leurs partisans respectifs,*" ont cours aujourd'hui. [1])

[1]) Dr. Franz Riegel: *Krankheiten der Trachea und der Bronchien*, dans v. Ziemssen, *Handbuch der spec. Pathol u. Therap.*, IV, 2e *Hälfte*, p. 261. Je fais ici abstraction des formes d'asthme dans lesquelles l'inflammation des bronches est très prononcée.

1°. *La première théorie* prétend que des troubles de la petite circulation, soit le spasme des vaisseaux sanguins, soit leur pléthore et par suite le gonflement de la muquense bronchique, entraveraient de façon mécanique les mouvements respiratoires.

Les résultats que nous avons communiqués dans le Chapitre IV démontrent péremptoirement la fausseté de cette théorie.

2°. *La deuxième théorie* suppose le spasme du diaphragme et des autres muscles inspiratoires.

Rappelons d'abord que des cas de spasme du diaphragme ont réellement été constatés. Un de ces cas, observé par M. Valette, est aujourd'hui, grâce à Duchenne de Boulogne, généralement connu [1]). Il est probable que le cas d'asthme rapporté par M. von Bamberger appartenait à la même catégorie [2]). Mais ces cas sont extrêmement rares. En outre, „les phénomènes y diffèrent, sous beaucoup de rapports, de ceux qu'on observe dans l'asthme bronchique" [3]).

Pour éviter des mal-entendus je déclare expressément n'avoir en vue que l'asthme bronchique ou nerveux ordinaire, qui est assez fréquent et que la plupart des médecins ont sans doute rencontré dans leur pratique. C'est uniquement à cette forme d'asthme que le présent chapitre est consacré. Or, de cette forme aussi, MM. Wintrich, v. Bamberger, Riegel, Sée, croient qu'elle est due au spasme du diaphragme.

Leur opinion ne me semble pas avoir été jusqu'ici réfutée d'une manière concluante.

Les adversaires allèguent qu'il n'est pas probable que le diaphragme puisse rester des heures entières en contraction spasmodique, et que d'ailleurs, pendant un accès d'asthme, on peut toujours se convaincre des mouvements de cet organe.

---

[1]) Voir, H. von Bamberger, *Ueber Asthma nervosum*, dans *Würtzburger medic. Zeitschr.* T. VI, p. 102 et 113.

[2]) *l.c.*

[3]) Riegel, dans v. Ziemssen, *Handbuch d. spec. Path. u. Therap.* IV, 2, p. 291.

Ce sont là les seules objections que nous ayons vu faire à la seconde théorie.

Or, il est évident qu'elles ne sont pas décisives. Le spasme du diaphragme, en effet, n'a pas pour conséquence nécessaire l'immobilité complète de ce muscle. La membrane contractée peut, par suite de la tension plus ou moins forte de l'abdomen, être déplacée vers le haut ou vers le bas. Et quant à la longue durée du spasme, qui semble si improbable aux partisans de la troisième théorie, elle s'obtient, au moins en partie, expérimentalement chez les animaux. L'excitation des bouts périphériques des nerfs phréniques détermine une contraction persistante du diaphragme. Assez souvent cette même contraction se produit aussi quand on excite le bout central d'un nerf vague sectionné.

Néanmoins, cette deuxième théorie doit, elle aussi, inévitablement tomber. Plus loin, il sera montré en détail que, à mon avis, le spasme bronchique doit être tenu pour la vraie cause de l'accès d'asthme, celle par laquelle tous les phénomènes se laissent expliquer d'une manière complète et pleinement satisfaisante. Cela seul suffit à rendre la seconde théorie superflue, et de ses conséquences il ressort qu'elle est insoutenable. Car s'il y a réellement un spasme du diaphragme et des autres muscles inspiratoires, le malade n'aura à faire aucun effort d'inspiration volontaire, puisque les poumons subiront déja, indépendamment de sa volonté, une dilatation plus que suffisante. Lors de l'expiration, au contraire, il devra mettre en jeu toutes les forces dont il dispose, pour lutter contre les muscles inspiratoires et expulser un peu d'air des poumons. Or, ces traits ne sont, sous aucun rapport, conformes au type respiratoire de l'asthmatique, type sur lequel je reviendrai ci-dessous, en traitant de:

3°. *La troisième théorie.* Suivant cette troisième théorie, les phénomènes de l'asthme doivent être expliqués essentiellement par le spasme bronchique. Elle présentait, jusqu'ici, deux graves difficultés.

Le premier de ces difficultés est le manque d'une base expérimentale suffisante Le grand partisan de cette théorie, M. Biermer, dont l'habile défense l'a en quelque sorte ressuscitée, dit encore [1]: „Les fonctions des muscles bronchiques .... n'ont pu être déterminées, jusqu'à ce jour, par la voie expérimentale. Ce qu'on en sait repose sur des déductions et sur des supputations indirectes, et lorsque nous voulons nous représenter théoriquement, suivant un schème physiologique, les effets du spasme bronchique, il reste une assez large marge à l'appréciation subjective."

Il est vrai que plus tard on a expérimenté avec plus de succès, mais les expérimentateurs eux-mêmes prémunirent contre le danger qu'il y aurait à fonder sur leurs résultats une théorie de l'asthme. Et à quel point l'influence des muscles bronchiques est encore jugée faible par les observateurs les plus récents, c'est ce qui ressort des indications données dans le Chapitre I sur les travaux de Sandmann, Franck et Lazarus, et dans le Chap. IV sur ceux de Grossmann.

Après les recherches, toutefois, qui ont été décrites ci-dessus, l'action des muscles bronchiques se présente sous un jour nouveau. Au moyen de l'excitation des vagues nous avons obtenu dans la pression intrapulmonaire un accroissement de plus de 120^{mm} d'eau, au moyen de l'intoxication par CO_2 une surélévation de 175^{mm} d'eau, qui faisait monter la pression intrapulmonaire totale à plus de 300^{mm} d'eau. Un seul chien a été soumis, avec vagues intacts, à l'asphyxie complète par CO_2, et l'objet de cette expérience n'était pas de chercher à découvrir le maximum de la pression intrapulmonaire. Selon toute probabilité, l'étude expresse montrera donc que, par le spasme bronchique, cette pression peut être accrue encore bien davantage. Mais je remets cette étude à une occasion ultérieure, parce que mes appareils actuels n'y sont pas adaptés. Ils ont

---

[1]) A. Biermer, *Ueber Bronchialasthma*, dans Volkmann, *Sammlung klinischer Vorträge. Innere Medicin*, 3. (12). p. 43

été construits surtout pour déceler nettement de *petites* différences de pression, et là où, — dans nos recherches concernant le tonus des vagues, l'excitation réflexe des vagues, l'influence de la pression du sang, — nous avons pu noter des variations de 1^{mm} d'eau, nous devions bien nous contenter provisoirement des valeurs maxima obtenues.

La seconde et non moins grave difficulté dans la théorie du spasme bronchique était relative au symptôme principal de l'asthme, la distension aiguë de la poitrine, qui est permanente dans les deux phases de la respiration. Cette distension ne semblait pas explicable d'une manière satisfaisante par une contraction des muscles bronchiques, et constituait ainsi un obstacle sérieux à l'adoption de la théorie. Un éminent partisan de celle-ci, M. Riegel [1]), l'a même abandonnée parce qu'il ne réussissait pas à provoquer le phénomène, chez les animaux, par le spasme bronchique.

Ce symptôme caractéristique mérite certainement d'être considéré de plus près.

Disons d'abord un mot de l'expérience elle-même, pour nous arrêter ensuite plus longuement aux déductions théoriques.

Au premier abord, rien ne paraît plus simple que de contrôler expérimentalement l'exactitude des théories de l'asthme et de vérifier si un spasme bronchique peut causer la distension aiguë des poumons. Il suffirait semble-t-il de produire ce spasme chez un chien ou chez un lapin, en excitant les bouts périphériques des nerfs vagues, pour reconnaître immédiatement par l'inscription graphique des mouvements respiratoires, ou de quelque autre manière, si le volume des poumons a augmenté. L'animal reste le mieux comparable au malade asthmatique quand on ne le narcotise ni ne le paralyse d'aucune façon.

M. Riegel exécuta l'expérience, mais fut déçu par le résultat.

En y réfléchissant, on se rend parfaitement compte de cet échec, car l'expérience laisse beaucoup à désirer sous le rap-

[1]) Franz Riegel *u.* Ludwig Edinger, *Experimentelle Untersuchungen zur Lehre vom Asthma*, dans *Zeitschrift f. klinische Medicin*, V, p. 413.

port de la netteté. Les mouvements respiratoires, en effet, sont régis par nombre d'influences. Déjà par la seule section des vagues, leur type est complètement changé. L'excitation du bout périphérique a pour effet l'arrêt de l'action cardiaque, d'où résultent le dyspnée et des spasmes généraux du corps. A cela s'ajoute, comme nos expériences l'ont fait voir, qu'en cas d'excitation électrique les muscles bronchiques sont promptement fatigués, de sorte que leur contraction ne peut persister que très peu de temps. Que dans de pareilles circonstances la distension des poumons ne s'accuse pas nettement, il n'y a vraiment pas lieu de s'en étonner.

M. Riegel a cru à tort que son expérience était concluante, et cette erreur a été partagée par M. Germain Sée, qui dit:

„L'expérimentation instituée par Riegel en Edinger vint renverser tout l'échafaudage de ces hypothèses du spasme."

De nos fig. 22 et 23 p. 42 et 43, il ressort clairement en effet, que la distenion des poumons peut réellement être causée par le spasme bronchique.

En ce moment, toutefois, nous n'insistons pas sur ce point, mais abandonnons le domaine de l'expérimentation, pour aborder celui de la déduction théorique: la manière dont la distension des poumons se produit chez l'asthmatique non curarisé et respirant volontairement, doit être considérée de plus près.

La vraie cause déterminante n'a été exactement reconnue ni par M. Biermer ni par ses adhérents. M. Biermer dit bien, et avec raison, que durant l'expiration les petites bronches se trouvent sous l'influence de la pression expiratoire, et qu'elles seront par suite plus fortement rétrécies que lors de l'inspiration, mais cela ne suffit pas pour l'explication complète. Si l'expiration était tout à fait impossible, le dyspnéique serait effectivement conduit à inspirer de plus en plus profondément, et l'arrêt devrait bientôt se produire, lorsque l'inspiration aurait atteint son degré extrême. Mais, durant un accès d'asthme,

[1]) Germain Sée, *Médecine clinique*, T. III, p. 22.

l'expiration est *possible*. Il reste donc à savoir pourquoi le malade l'accomplit seulement quand les poumons sont si fortement distendus, pourquoi la distension est faible lors d'un accès d'asthme léger, excessive lors d'une attaque violente. Le type respiratoire de l'asthmatique doit être construit exactement, comme le résultat nécessaire de l'unique cause efficiente, le resserrement des bronches. Or, M. Biermer ne va pas jusque là.

L'explication plus précise qu'a essayé de donner M. Mac Gillavry ne nous satisfait pas non plus. Après avoir montré que durant l'expiration les bronchioles sont plus resserrées que durant l'inspiration, il continue ainsi: „Le surplus anormal du contenu pulmonaire . . . . est peu de chose après une expiration unique, mais augmente à chaque expiration suivante, jusqu'à ce qu'un nouvel état d'équilibre soit atteint, dans lequel l'air comprimé compense, par sa densité (et sa vitesse) plus grandes, la diminution du volume qui peut s'écouler" [1]).

La construction que j'ai faite moi-même conduit à la remarquable découverte que les cliniciens se sont trompés quant au type respiratoire de l'asthmatique. Voici qu'elle est cette construction: Au moment d'une suspension respiratoire, il règne partout, dans les alvéoles, les bronches et la trachée, une même pression, celle de l'air atmosphérique [2]), tandis que la pression interpleurale est négative. La différence de ces deux pressions

---

[1]) Th. H. Mac Gillavry, *L'influence du spasme bronchique sur la respiration*, dans *Arch. Néerl.*, T. XII, p. 455.

J'ai mis entre parenthèses les mots „*et sa vitesse*". Le nouvel état d'équilibre, dont il est question dans le passage cité, est un état où la réplétion anormale des poumons n'augmente plus, où, par conséquent, à chaque expiration il s'échappe une *quantité d'air précisément égale* à celle qui s'introduit à chaque inspiration. Si le volume d'une *quantité déterminée* d'air est moindre, cette diminution ne peut être compensée que par la densité et la température, non par la vitesse d'écoulement.

[2]) Notons, une fois pour toutes, que l'accès aux voies respiratoires, par la bouche et le nez, est supposé largement ouvert; il en est de même pour la glotte.

aidera à l'élargissement de toutes les bronches. Cette différence est d'autant plus grande, et l'action élargissante par conséquent d'autant plus forte, que les poumons sont plus dilatés.

Pour éclaircir ce qui vient d'être dit, nous ferons usage d'une représentation graphique (voir Pl. III). La voie conduisant de la trachée aux alvéoles est représentée sous la forme d'un tube, large à la trachée et devenant plus étroit vers les alveoles [1]). L'axe même du tube est pris pour axe des abscisses OX; les ordonnées donnent la différence entre la pression interpleurale et la pression intrapulmonaire, ou, en d'autres termes, la force élargissante.

Quand la pression interpleurale est moindre que l'intrapulmonaire, et qu'il existe donc une force élargissante effective, les ordonnées tombent au-dessous de l'axe des abscisses; dans le cas contraire, elles se trouvent au-dessus. Lors d'une suspension respiratoire, les différences de pression sont représentées par une ligne droite AB, parallèle à l'axe des abcisses et située au-dessous de celui-ci; à un certain volume des poumons correspond alors, pour toutes les bronches, une même force élargissante, égale à OA.

Pour nous former une idée des forces élargissantes ou rétrécissantes durant le *mouvement respiratoire*, considérons les pressions interpleurale et intrapulmonaire dans une phase déterminée de ce mouvement. Nous choisirons à cet effet, pour la commodité, une phase où, en cas de suspension respiratoire, la force élargissante serait $= OA$.

---

[1]) Il est à peine besoin de dire que la représentation graphique n'est qu'un schème de la réalité. Bien que, lors de la bifurcation de la trachée en grosses bronches et de celles-ci en bronches plus petites, la somme des sections des branches soit probablement presque toujours supérieure à la section du tronc, celui-ci a été, dans la représentation graphique, figuré plus large. (Aeby, Der Bronchialbaum etc. Leipzig 1880). Mon intention, en effet, est d'indiquer que pour les voies aériennes, de même que pour les vaisseaux sanguins, la résistance éprouvée par le courant est plus faible dans le tronc, plus grande dans les ramifications.

1°. Durant le *mouvement d'inspiration*, la pression interpleurale, dans cette phase, est plus négative. La pression intrapulmonaire n'est plus partout la même ; dans la trachée elle peut être supposée égale à la pression de l'air extérieur, mais dans les bronches elle devient négative. La négativité augmente dans les bronches de moindre calibre et elle est la plus forte dans les alvéoles.

La différence entre la pression interpleurale et celle qui règne dans les alvéoles a toujours pour mesure la tension élastique des poumons ; dans les alvéoles elles-mêmes, la force élargissante doit donc être $= OA$. Mais dans les bronches cette force est plus grande, et elle augmente des bronches étroites aux bronches larges. L'accroissement est faible en cas d'inspiration calme, plus considérable en cas d'inspiration énergique ; il peut être représenté par les lignes pointillées de la figure, soit par AC et AD.

2°. Durant le *mouvement d'expiration*, la pression interpleurale est, dans la même phase, accrue. La pression intrapulmonaire n'est pas la même partout. Dans la trachée, elle peut de nouveau être estimée égale à la pression extérieure, dans les bronches elle est positive. Elle augmente à mesure que les bronches sont plus étroites, et atteint son maximum dans les alvéoles.

La différence entre la pression interpleurale et la pression dans les alvéoles doit de nouveau être $= OA$.

Cette différence de pression, identique avec la force élargissante, est toutefois moindre dans les bronches et diminue de plus en plus des bronches étroites aux bronches larges. Elle peut devenir $= 0$ et même changer de signe, c'est-à-dire se transformer en force rétrécissante.

Le décroissement de la force élargissante est faible en cas d'expiration calme, plus considérable en cas d'expiration énergique, et peut être représenté par les lignes marquées par des traits de la figure, soit par AE et AF. La ligne AF montre qu'en G la force élargissante devient $= 0$, et prend ensuite, du côté de

F, le signe contraire. Dans une grande partie des bronches règne donc, ici, une force rétrécissante.

Cette force rétrécissante sera-t-elle jamais capable d'occlure les bronches?

Comme une expiration violente, avec glotte, bouche et narines largement ouvertes, se présente rarement, je me permets d'attirer l'attention sur un phénomène qui aura sans doute été remarqué par maint observateur, et qui a effectivement lieu dans les conditions les plus favorables à l'occlusion des bronches. Lorsque la trachéotomie a été pratiquée chez un chien, et que la canule est fixée dans la trachée, il arrive souvent qu'immédiatement après l'opération l'animal fasse des mouvements, comme s'il essayait de tousser ou d'aboyer. Quelquefois on entend alors un bruit particulier, une espèce de claquement (semblable à celui d'une valve qui se ferme tout à coup). Involontairement, on examine la canule trachéale, croyant y trouver la cause du bruit, sous la forme d'une accumulation de sang ou de mucus. Si l'on cherche en vain, il est extrêmement probable qu'on a eu affaire à la brusque occlusion des bronches.

Mais revenons à l'asthme nerveux, et, nous laissant guider par la représentation graphique, appliquons les considérations exposées plus haut au mouvement respiratoire en cas de rétrécissement actif des bronches.

Lorsque, sous l'action des muscles bronchiques involontaires, les bronches se sont considérablement rétrécies, le malade est obligé de les élargir par l'action de ses muscles volontaires. L'inspiration doit être profonde et énergique. Car, plus l'état d'inspiration est profond, plus sera grande l'ordonnée *OA*; plus le mouvement inspiratoire est exécuté avec énergie, plus la courbe des différences de pression se rapprochera de *AD*.

L'expiration doit être superficielle et peu énergique. En effet, moins la dilatation inspiratoire du thorax diminue pendant l'expiration, plus *OA* restera grande; moins est énergique le

mouvement expiratoire, plus la courbe des différences de pression se rapprochera de *AB*. Des expirations énergiques seraient ici de vraies forces prodiguées.

Au moyen des effets du spasme bronchique nous construisons donc un mouvement respiratoire de type très caractéristique. Les inspirations y sont toujours énergiques, malgré l'état inspiratoire déjà atteint. Et tandis que, pour ce même état inspiratoire, on s'attendrait à une expiration énergique, celle-ci reste superficielle et faible.

La durée de l'inspiration sera courte, celle de l'expiration, à cause du lent écoulement de l'air, sera nécessairement très longue. De plus, le temps dont le malade a besoin pour son expiration sera le mieux employé si le mouvement expiratoire s'exécute, du commencement à la fin, aussi uniformément que possible, c'est-à-dire, avec une faiblesse toujours égale. Or, la tension élastique du thorax et des poumons, combinée avec la pression que les viscères abdominaux exercent sur le diaphragme, déterminerait déjà, sans que les muscles expirateurs se contractent lors du relâchement des muscles inspirateurs, une expiration d'une certaine force; il devra donc se présenter des cas où le malade, en maintenant la contraction des muscles inspirateurs, ralentit volontairement l'expiration [1]).

Lorsque le spasme bronchique est moins violent, la distension des poumons n'atteindra pas non plus ses limites extrêmes. Le malade cherchera à obtenir, avec le plus petit effort possible, un renouvellement d'air suffisant, et il atteint le mieux son but en se procurant intentionnellement, pour chaque degré de rétrécissement bronchique, une distension pulmonaire déterminée.

---

[1]) Il est assez probable qu'on rencontrera aussi des cas où le malade expire activement, où même, pendant un temps plus ou moins long, il contracte fortement ses muscles abdominaux. Jusqu'ici, toutefois, je ne connais aucune description d'un accès d'asthme dans lequel l'existence d'un pareil mode d'expiration ait été suffisamment démontrée (voir, à ce sujet, p. 83).

Notre idée d'une expiration volontairement ralentie est en contradiction flagrante avec toutes les notions cliniques reçues. Partout nous lisons la même assertion: que l'inspiration est à la vérité difficile et doit s'opérer avec toute l'énergie possible, mais que les efforts d'expiration surpassent encore ceux d'inspiration [1]).

Il faut donc, nécessairement, ou bien qu'une faute se soit glissée dans la logique de notre construction, ou bien que les médecins se soient trompés.

Certes, il semble hardi que le théoricien, dans son cabinet, croie pouvoir corriger le clinicien, là où il s'agit d'observations faites par celui-ci auprès des malades. Qu'on veuille bien réfléchir, toutefois, que nous ne mettons pas en doute la valeur des observations elles-mêmes, mais seulement celle d'une conclusion qui en a été tirée.

Quand, par exemple, nous lisons chez M. Biermer [2]), décrivant le type respiratoire de l'accès d'asthme:

---

[1]) J'ai consulté, les ouvrages suivants:

A. Trousseau, *Clinique médicale de l'Hôtel-Dieu de Paris*, T. I, p. 530.

Dieulafoy, *Manuel de Pathologie interne*, T. I. p. 72.

Biermer, dans Volkmann, *Sammlung klinischer Vorträge. Innere Medicin*, 3, p. 47.

Riegel, dans von Ziemssen, *Handbuch der spec. Path. u. Therap.* T. IV, 2, p. 282 et 284.

Eichhorst, *Handbuch der spec. Path. u. Therap.* T. I, p. 371.

Adolf Strümpell, *Lehrbuch der spec. Path. u. Therap.* T. I, p. 211.

Felix von Niemeyer, *Lehrbuch der spec. Path. u. Therap.* 10e éd., T. I, p. 91.

C. Liebermeister, *Vorlesungen über spec Pathol. u. Therap.* T. IV, p. 257.

Germain Sée (*Médecine clinique*, T. III, *Maladies simples du poumon*, p. 8, et *Nouveau Dictionn. de Méd. et de Chir.*, T. III, p. 610) adhère à la théorie qui admet le spasme du diaphragme. Quoique le seul qui n'insiste pas exclusivement sur l'expiration renforcée, il est encore loin de la proclamer volontairement ralentie. Sa manière de voir, au reste, ne me semble pas parfaitement claire. Tandis que la tension élastique des côtes et des poumons, distendus par l'inspiration, doit nécessairement favoriser l'expiration, M. Sée dit qu'elle est précisément la cause du ralentissement de cette dernière.

[2]) *l.c.* p. 47.

„La difficulté gît principalement dans l'expiration, qui a lieu avec toute l'énergie possible," nous sommes en présence d'une conclusion, qui demande encore à être démontrée par des observations particulières. M. Biermer lui-même, d'ailleurs, mentionne ces observations quelques lignes plus loin, dans le passage suivant:

„Tous les muscles auxiliaires sont également émployés à l'expiration et agissent spasmodiquement. Cela se voit le mieux aux muscles abdominaux. . . . . Les muscles droits sont fortement tendus et la région abdominale supérieure reste invariablement remplie."

Mais cette description peut-elle fournir la preuve de l'énergie de l'expiration?

Pendant l'inspiration aussi, les muscles droits sont fortement tendus. Car le thorax tout entier est soulevé, d'où résulte l'allongement et l'extension du ventre et des muscles droits. Le diaphragme, en outre, est extraordinairement abaissé, ce qui augmente encore la tension dans la cavité abdominale. Les tensions active et passive des muscles abdominaux ont donc été confondues l'une avec l'autre.

Si la *contraction* des muscles abdominaux était la cause de la tension de l'abdomen, celui-ci devrait être complètement relâché durant l'inspiration. Or, d'un pareil état, je n'ai nulle part trouvé la description.

Remarquable est aussi ce qui s'observe aux espaces intercostaux. Chez les malades atteints du croup ou, en général de sténose du larynx ou de la trachée, ces espaces sont à chaque inspiration violente attirés en dedans, à chaque expiration violente repoussés en dehors. Si donc, chez l'asthmatique, l'inspiration énergique était suivie d'une expiration encore plus énergique, les espaces intercostaux devraient inévitablement présenter les mouvements dont il vient d'être question.

Mais tous les auteurs disent qu'ils restent en repos.

M. Germain Sée [1]) écrit même: „Cette immobilité, au milieu du paroxysme de l'action musculaire est un des caractères les plus singuliers et les plus constants de la respiration asthmatique."

De tout ce qui précède, il résulte que les observations faites par les cliniciens eux-mêmes, et publiées dans leurs ouvrages, forment, analysées avec soin, une preuve nullement à dédaigner de la fausseté de leur thèse.

Après avoir construit théoriquement le type respiratoire du cas de rétrécissement bronchique, j'ai cherché l'occasion d'examiner des asthmatiques. Elle m'a été fournie à souhait, grâce à l'obligeance de M. le Dr. van Rhyn, à qui j'adresse ici mes sincères remerciements.

Ces observations auprès des malades ont confirmé la déduction théorique. Il me paraît superflu de les décrire complètement, mais je veux pourtant fixer spécialement l'attention sur quelques phénomènes.

La femme *E* était sous le coup d'un accès d'asthme assez violent. Nous la trouvâmes, la face légèrement cyanosée et reflétant la fatigue de la nuit pénible qu'elle venait de passer, assise dans une chambre froide, la fenêtre ouverte. Le moindre effort corporel aggravait sa dyspnée d'une façon inquiétante. Elle était âgée de 51 ans, et dès sa 7ième année elle avait souffert d'asthme. Très probablement elle n'était donc plus exempte d'emphysème, ce qui en aurait fait un sujet peu propre à l'observation, s'il n'y avait eu une circonstance qui nous servit utilement. La mise au monde de quinze enfants, tous venus à terme, avait fortement distendu et relâché les téguments abdominaux, à tel point même que pendant l'accès d'asthme le ventre ne présentait qu'une tension très légère.

Or, chez cette femme, bien que l'emphysème pulmonaire aurait nécessairement dû rendre difficile l'expiration et pro-

---

[1]) *l.c.*, p. 9.

voquer, à chaque effort expiratoire, une contraction énergique des muscles abdominaux, il se trouva pourtant que l'effet du spasme bronchique était de beaucoup prépondérant. Car, à l'expiration comme à l'inspiration, la tension abdominale restait toujours également faible. Elle augmentait, au contraire, subitement et considérablement, chaque fois que la malade, à notre demande, essayait de tousser.

En général, je puis recommander au plus haut degré l'observation du ventre pendant le mouvement de la toux, lequel constitue, en effet, l'expiration active par excellence. La différence avec la tension abdominale passive ressortira alors, dans maints cas, d'une manière frappante. Les accès d'asthme modérés se prêtent le mieux à ces observations.

Il est à remarquer encore que souvent les muscles sterno-cléido-mastoïdiens et les muscles scalènes restent contractés pendant les deux périodes du mouvement respiratoire, ce qui donne déjà immédiatement l'impression d'un ralentissement volontaire de l'expiration.

Les vomissements qui se produisent dans les accès d'asthme violents sont très probablement en connexion avec le type respiratoire. La forte diminution de la pression interpleurale ainsi que l'augmentation de la tension dans l'abdomen, sont au moins des circonstances adjuvantes.

L'anamnèse, enfin, confirme également notre manière de voir. Deux médecins et un ingénieur, les trois seuls asthmatiques instruits qui purent nous éclairer à ce sujet déclarèrent, en réponse à nos questions, que c'était l'inspiration qui leur coûtait le plus d'efforts. Par l'un des médecins, il y a peu d'années encore en proie aux accès d'asthme les plus violents, l'expiration était même qualifiée de soulagement [1]).

---

[1]) Trousseau était lui-même asthmatique. Malheureusement, là où il décrit l'un de ses accès (*l.c.* p. 516), la question de la difficulté plus grande de l'inspiration et de l'expiration n'est pas touchée.

Consacrons maintenant quelques lignes à la cause des paroxysmes de l'asthme, caractérisés surtout par leur apparition subite et leur grande violence. Un mot touchant la thérapeutique ne sera pas déplacé non plus.

La production des paroxysmes doit indubitablement être rattachée au développement d'un *cercle vicieux*. Nous avons vu, au Chapitre VII, que l'accumulation de CO_2 dans le sang est, plus que toute autre influence, capable de déterminer, par l'excitation du centre bulbaire, un spasme des bronches. Une fois établi, ce spasme entravera la respiration. Par suite, la proportion de CO_2 dans le sang s'élèvera encore davantage, et les vagues subiront une nouvelle et plus forte excitation. Cette marche cyclique sera encore accélérée, d'abord par l'influence réciproque qu'exercent l'un sur l'autre une accumulation de CO_2 dans le centre bulbaire et un ralentissement dans le mouvement du sang, et, en second lieu, par la circonstance que les grands efforts requis pour les mouvements respiratoires accroissent la production de CO_2 dans l'organisme.

La courte durée des accès très violents est sans doute due à la prompte fatigue des muscles bronchiques, ou plutôt à la fatigue de l'action des vagues sur ces muscles. Dans nos expériences, il est vrai, cette fatigue ne s'est pas révélée lors de l'excitation par l'acide carbonique; mais on peut la présumer, vu que, en cas d'excitation électrique, elle se faisait toujours sentir plus tôt dans les muscles bronchiques que dans le cœur.

En ce qui concerne la thérapeutique, je ferai remarquer que pour l'asthme, moins encore que pour toute autre maladie, elle ne peut être étudiée uniquement auprès des malades. Les accès d'asthme sont extrêmement capricieux. Chez la même personne, tantôt leur durée est courte, tantôt plus longue; parfois ils sont supportables, d'autres fois des plus violents; souvent ils se répètent journellement, ou même plusieurs fois par jour, pour cesser ensuite subitement et ne plus reparaître qu'au bout d'un

mois ou d'une année. Comment, dans ces circonstances, reconnaître l'influence des médications?

Il n'y a donc vraiment pas lieu d'être surpris que les manuels et les traités indiquent une multitude de remèdes, parmi lesquels le praticien est obligé de faire son choix.

En expérimentant sur les animaux, on se trouve dans des conditions plus favorables. Lors de nos recherches, rapportées dans le Chapitre VIII, sur l'action de quelques poisons ou médicaments, nous avons dû nous borner à un très petit nombre de substances. Néanmoins, il peut être utile d'appeler l'attention sur l'une de celles-ci, le sulfate d'atropine.

Ce que nos recherches ont révélé au sujet de son influence, me fait présumer que maint accès d'asthme pourra être combattu avec succès par une injection hypodermique de ce poison. Il importera surtout d'introduire la dose rapidement dans le système circulatoire, pour que le cercle vicieux soit rompu brusquement et énergiquement.

Quant à savoir si l'atropine est aussi le moyen qu'il convient d'employer en cas de répétition fréquente des accès, c'est une question que je dois laisser indécise, l'expérience me faisant absolument défaut à cet égard.

CHAPITRE X.

Conclusion.

Pour l'inspiration et l'expiration normales, calmes, les muscles bronchiques sont de faible importance. Dans les bronches non rétrécies, l'air, lentement introduit et expulsé, n'éprouve qu'une résistance à peine sensible. Quelle utilité les muscles bronchiques présentent pour l'homme, — téléologiquement parlant, quel est leur but, — ou, suivant la doctrine de l'évolution, quelle est la sélection naturelle qui en a dé-

terminé la formation et le développement, — je n'essaie pas de le deviner. Mais, si leur utilité reste obscure, d'autant plus clair est, trop fréquemment, l'effet nuisible de leur contraction.

Ce n'est pas, en effet, seulement dans les accès d'asthme que le spasme bronchique se rencontre. Si là il joue le rôle principal, comme phénomène accessoire il doit nécessairement faire sentir son influence partout où la respiration ou la circulation sont troublées et ou un excès d'acide carbonique se trouve dans le centre bulbaire.

Nous n'avons donc pas besoin de dire combien sont nombreux les cas dans lesquels il faut tenir compte de la contraction des muscles bronchiques [1]).

C'est à quoi l'on a fait trop peu d'attention jusqu'ici. Le cercle vicieux, dont il a été parlé en détail à propos de l'asthme, compliquera, — quand même ce ne serait souvent qu'à un faible degré, — l'accès d'oppression qui se produit, en cas de maladie du cœur, après un exercice corporel un peu plus fort que d'habitude, — en cas de coqueluche, lors du retour d'une quinte, — en cas de croup, de pleurésie, d'emphysème et de tant d'autres maladies, dont l'énumération serait trop longue.

Et dans la très grande majorité des cas le même cercle vicieux contribuera, aux dernières heures de la vie, à hâter le terme fatal.

---

[1]) Qu'on ne se méprenne pas sur notre pensée. Par „*tenir compte du spasme bronchique*", nous n'entendons nullement: „*donner de l'atropine contre le spasme bronchique*". C'est uniquement pour la saine appréciation de l'état du malade que le spasme bronchique ne doit pas être perdu de vue.

Explication des Planches.

PLANCHE I.

Figures 1 et 2. Méthode d'experimentation, voir p. 10.

Figure 3. Courbe de la pression intrapulmonaire, réduite photographiquement aux $\frac{3}{4}$ de la grandeur naturelle.

Chien n° 34. Injection dans la veine jugulaire de 22 mgr. de curare et de 10 mgr. de morphine.

A Pression intrapulmonaire.

D Ligne des secondes.

PP[1] Excitation électrique des bouts périphériques des deux nerfs pneumogastriques; distance des bobines 9 cm.

mn On ouvre le thorax.

QQ[1] Excitation comme en *PP*[1].

R Hémorrhagie par la carotide droite.

PLANCHE II.

Courbes de la pression intrapulmonaire et de la pression du sang. Réductions photographiques aux $\frac{4}{5}$ de la grandeur naturelle.

Figures 1 et 2. Chien n° 2. Injection sous-cutanée de curare. Thorax non ouvert.

A et *A*[1] Pression intrapulmonaire.

B et *B*[1] Pression du sang.

Les oscillations du pouls diminuées au moyen d'un robinet introduit dans le tube du kymographion de Fick.

C et *C*[1] Excitation électrique; distance des bobines: 9 cm.

D et *D*[1] Lignes des secondes.

PP[1] Excitation du bout périphérique du pneumogastrique droit.

QQ[1] Idem du gauche.

RR[1] Excitation simultanée des deux nerfs.

Figure 3. Chien n° 29. Injection dans la veine jugulaire de 20 mgr. de curare. Thorax ouvert.

A Pression intrapulmonaire.

B Pression du sang.

C Excitation électrique des bouts périphériques des deux nerfs pneumogastriques.

PP^1 Distance des bobines : 9 cm.

QQ^1 " " " 0 "

RR^1 " " " 9 "

D Ligne des secondes.

PLANCHE III.

Représentation schématique des forces rétrécissantes et élargissantes dans les bronches, comme conséquences directes du mécanisme de la respiration. On suppose que l'accès aux voies respiratoires par la bouche et le nez, ainsi que par la glotte, est largement ouvert.

Les ordonnées au-dessus de Ox représentent les forces rétrécissantes, celles au-dessous de Ox les forces élargissantes. Les courbes de l'expiration sont marquées par des traits, celles de l'inspiration sont pointillées. Voir p. 78.

Fig 1.

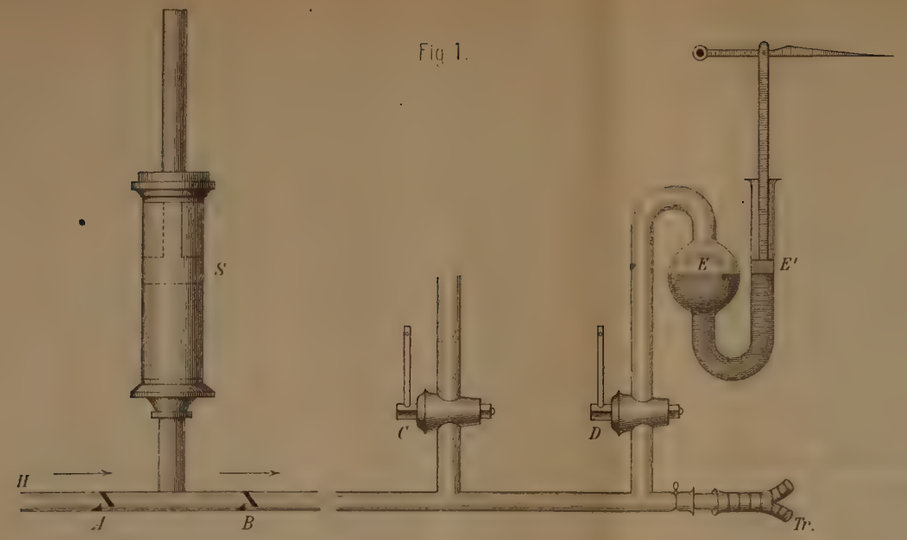


Fig 2.

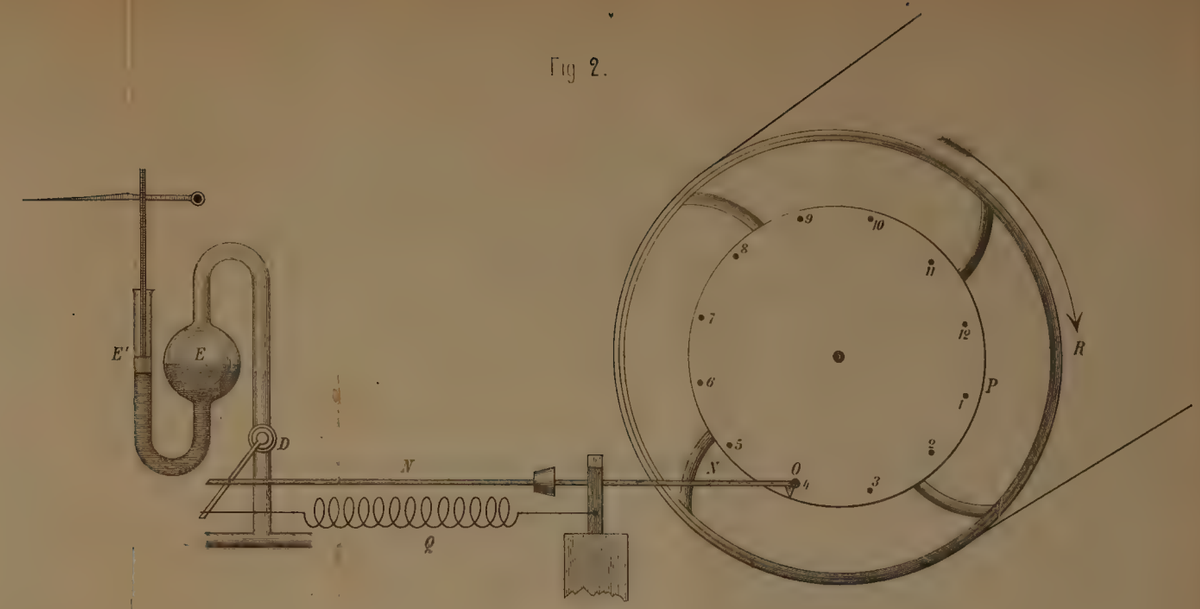
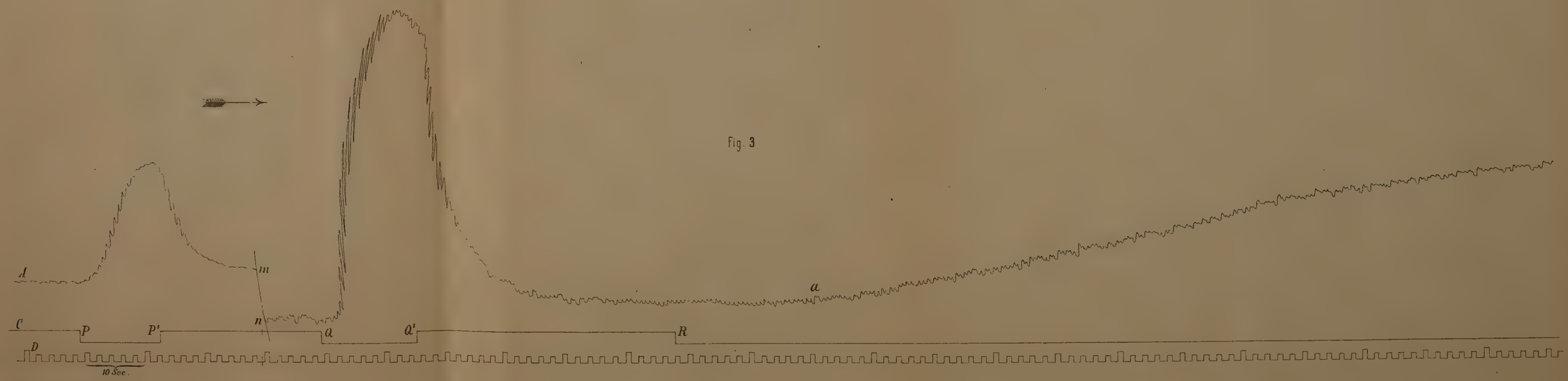


Fig. 3



Lith. Anst. v. F. Wirtz, Darmstadt

Fig. 1.

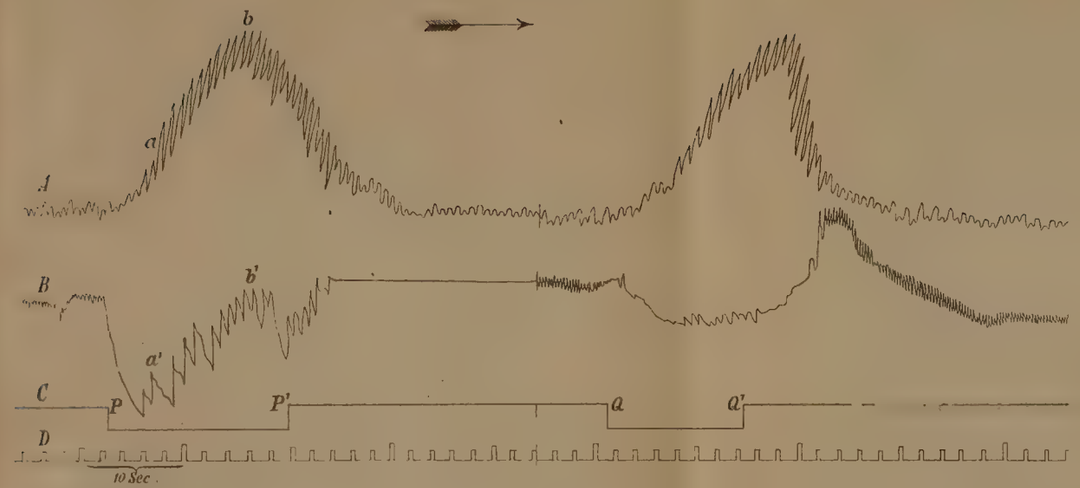


Fig. 2

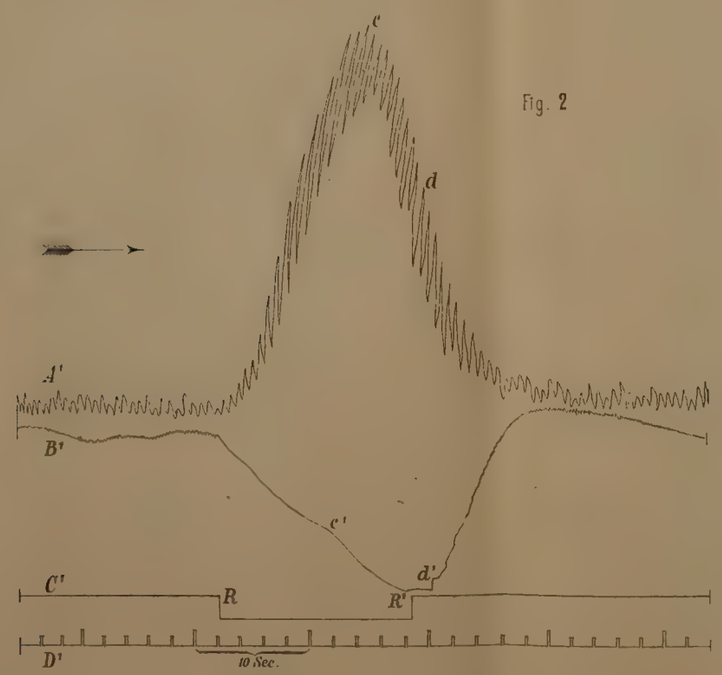
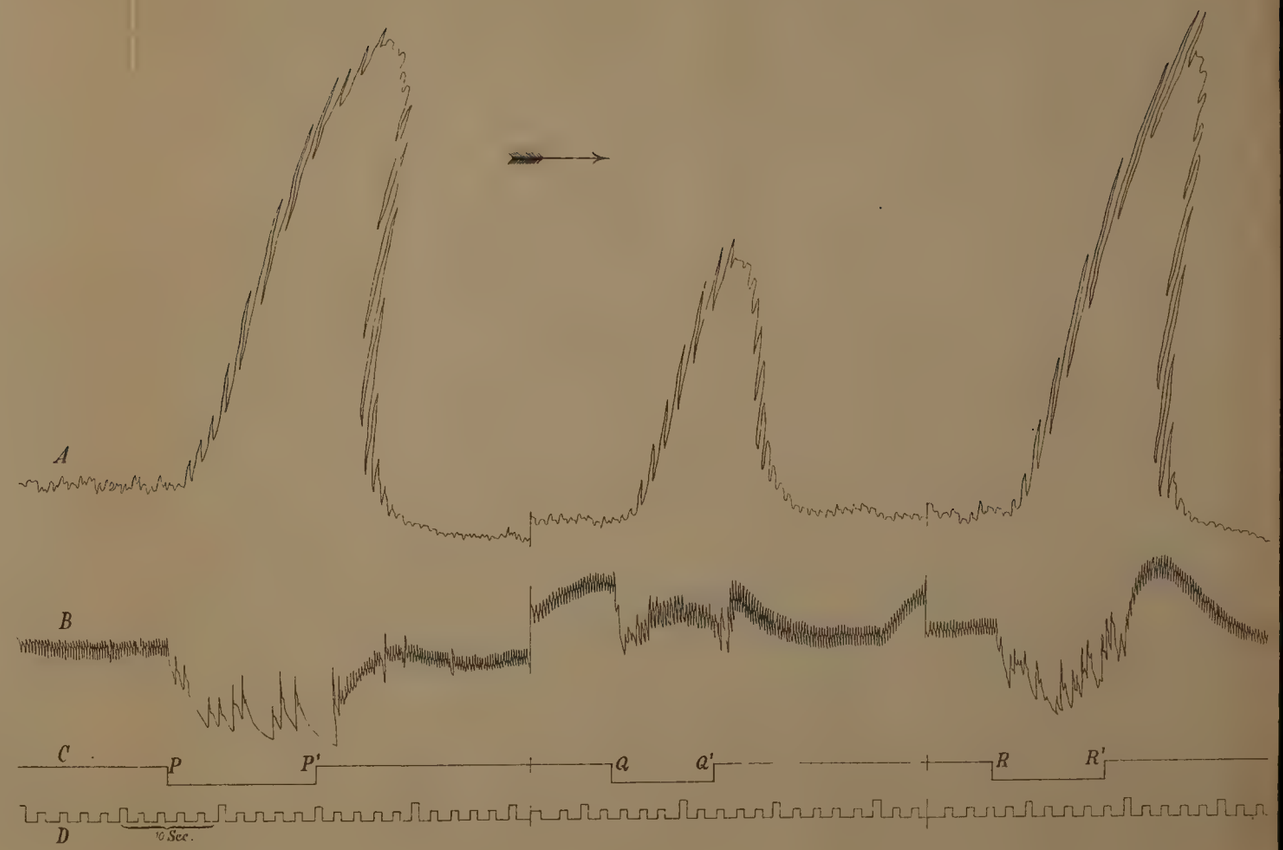
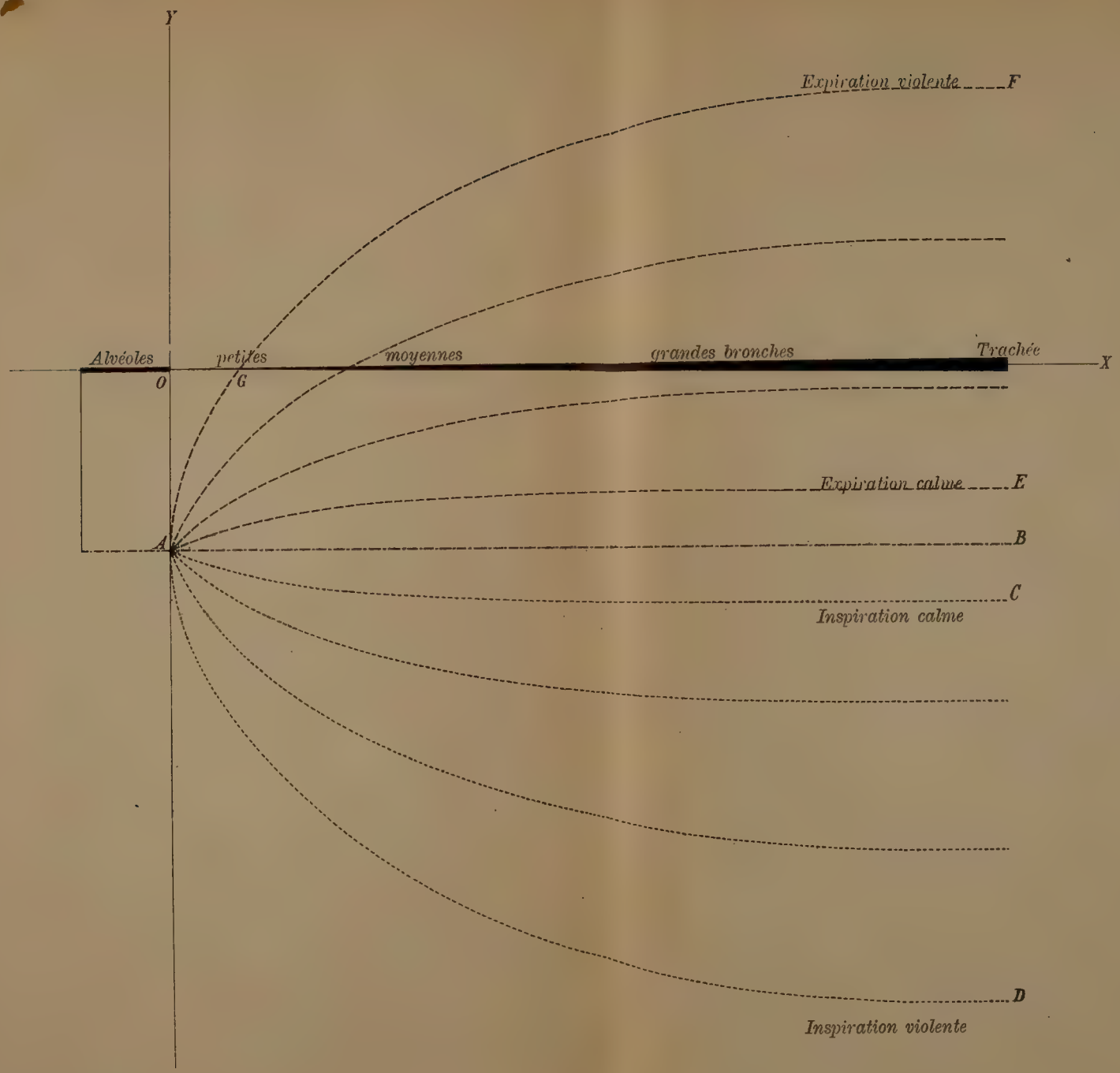


Fig. 3.



Lith. Anst. v. F. Wirtz, Darmstadt



Lith. Anst v. F. Wirtz Darmstadt

A

PREMIÈRE LIVRAISON.

W. Einthoven, Sur l'action des muscles bronchiques, étudiée suivant une nouvelle méthode, et sur l'asthme nerveux ..... Pag

---

CONDITIONS DE L'ABONNEMENT.

Les **Archives Néerlandaises des sciences exact et naturelles** paraissent à des époques indéterminées, en livrais de 6 à 12 feuilles d'impression, avec un nombre illimité de pl ches coloriées et noires.

Trente feuilles forment un volume.

Avec la dernière livraison de chaque volume les souscripte reçoivent gratis une table des matières, un titre général et couverture.

Les abonnements engagent à un volume seulement. Les liv sons ne se vendent pas séparément.

Le prix du volume, avec les planches, est fixé à *fl.* 6.—.

On souscrit chez l'éditeur et chez tous les libraires Pays-Bas et de l'étranger.

Un certain nombre de collections des tomes I à XX (ann 1866—1886) sont mises à la disposition des Savants, Bibliothèq ou Etablissements publics au prix de 80 florins (168 francs. Reichsmark). S'adresser directement au Secrétaire de la Soc hollandaise des Sciences à Harlem.

HARLEM. — IMPRIMERIE DES HÉRITIERS LOOSJES.

TOME XXVI. 2me Livraison.

ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

SCIENCES EXACTES ET NATURELLES

PUBLIÉES PAR

LA SOCIÉTÉ HOLLANDAISE DES SCIENCES À HARLEM,

ET RÉDIGÉES PAR

J. BOSSCHA,
Secrétaire de la Société,

AVEC LA COLLABORATION DE

MM. D. Bierens de Haan, C. A. J. A. Oudemans, W. Koster,
C. K. Hoffmann et J. M. van Bemmelen.

HARLEM
LES HÉRITIERS LOOSJES.
1892.

PARIS
GAUTHIER-VILLARS.

LEIPSIG
G. E. SCHULZE.

ARCHIVES NÉERLANDAISES
DES
Sciences exactes et naturelles.

LA VALEUR DE LA PRESSION
DANS LES
PHASES COEXISTANTES DE MÉLANGES, NOTAMMENT DES SOLUTIONS SALINES.

PAR
J. D. VAN DER WAALS.

Dans ma „Théorie moléculaire d'une substance, composée de deux matières differentes," publiée dans les Archives Néerlandaises T. XXIV, j'ai donné, dans les équations A du § 5, l'équation différentielle, qui montre comment la pression dépend de la composition de phases coexistantes de mélanges. [1]) Pour les solutions fort diluées, ces équations prirent une forme bien simple, et dans les cas, où l'une des substances ne se trouve point à l'état de vapeur, la première de ces équations se réduisit à $\frac{dp}{dx} = -p$, tandis que la deuxième perdit toute sa signification. On sait, qu'au moyen de l'équation $\frac{dp}{dx} = -p$, ou bien $-\frac{\Delta p}{p \Delta x} = 1$, on est à même de déterminer le poids moléculaire de matières dissoutes. Les autres méthodes expérimentales, proposées dernièrement dans le même but, ont avec ces équations une relation tellement étroite qu'on doit, soit admettre, soit abandonner les unes en même temps que les autres. Toutefois, on sait par expérience que,

[1]) Voir aussi: *Zeitschrift für physikalische Chemie* T. V. p. 133.

p, x et T, parce que la relation entre p et V conduit à une équation du troisième degré.

En prenant pour la valeur de ψ, par quantité moléculaire savoir $M_1(1-x)+M_2 x$ [1]),

$$\psi = -MRT\log(V-b_x) - \frac{a_x}{V} + MRT\{(1-x)\log(1-x) + x\log x\}$$

on a:

$$\left(\frac{d\psi}{dx}\right)_{VT} = +\frac{MRT}{V-b_x}\frac{db_x}{dx} - \frac{1}{V}\frac{da_x}{dx} + MRT\log\frac{x}{1-x}$$

et pour $\psi - x\left(\frac{d\psi}{dx}\right)_{VT} - V\left(\frac{d\psi}{dv}\right)_{xT}$ nous trouvons

$$pV - MRT\log(V-b_x) - \frac{a_x}{V} - x\left\{\frac{MRT}{V-b_x}\frac{db_x}{dx} - \frac{1}{V}\frac{da_x}{dx}\right\} + MRT\log(1-x)$$

Cette formule représente donc la valeur du potentiel moléculaire de la première substance.

Comme $\left(\frac{d\psi}{dx}\right)_{VT} = M_2\mu_2 - M_1\mu_1$, nous obtenons pour la valeur du potentiel moléculaire de la seconde substance:

$$M_2\mu_2 = M_1\mu_1 + \left(\frac{d\psi}{dx}\right)_{VT}$$

ou

$$pV - MRT\log(V-b_x) - \frac{a_x}{V} + (1-x)\left\{\frac{MRT}{V-b_x}\frac{db_x}{dx} - \frac{1}{V}\frac{da_x}{dx}\right\} + \\ + MRT\log x.$$

§ 2. La fonction $pV - MRT\log(V-b_x) - \frac{a_x}{V}$ exprimerait la valeur du potentiel d'une matière simple pour laquelle a et b auraient la même valeur que a_x et b_x pour le mélange. J'ai représenté par la figure 1 de ma „Théorie moléculaire" [2]) la loi suivant laquelle cette fonction dépend de p. La forme de la courbe varie avec T et x, parce que a_x et b_x va-

---

[1]) Voir *Arch. Néerl. T. XXIV*, p. 11

[2]) Voir *Arch. Néerl. T. XXIV*, p. 6.

rient avec x. Désignons par μ_x la valeur de cette fonction. Pour $x = 0$ elle se réduit à $M_1 \mu_1$, pour $x = 1$ à $M_2 \mu_2$. Pour d'autres valeurs de x, μ_x ne forme qu'une partie de la fonction qui représente le potentiel des deux substances.

La fonction $\frac{MRT}{V-b_x} \frac{db_x}{d_x} - \frac{1}{V} \frac{da_x}{dx}$ est le quotient différentiel par rapport à x (V et T étant supposés invariables) de la première partie de ψ, savoir de $- MRT \log (V - b_x) - \frac{a_x}{V}$.

Cependant, elle peut être considérée aussi comme étant le quotient différentiel par rapport à x (p et T étant invariables) de μ_x et pourra donc être désignée par $\left(\frac{d\mu_x}{dx}\right)_{pT}$.

Le potentiel de la première substance est donc

$$MRT \log (1 - x) + \mu_x - x \left(\frac{d\mu_x}{dx}\right)_{pT}$$

tandis que la formule suivante

$$MRT \log (1 - x_1) + \mu_{x_1} - x_1 \left(\frac{d\mu_{x_1}}{dx_1}\right)_{pT} =$$

$$= MRT \log (1 - x_2) + \mu_{x_2} - x_2 \left(\frac{d\mu_{x_2}}{dx_2}\right)_{pT} \quad \ldots\ldots (1)$$

exprime la condition que, pour les phases coexistantes, le potentiel à la même valeur.

§ 3. Si nous nous bornons aux cas, où la seconde phase est de nature telle, qu'on pourra y appliquer les lois des gaz, on aura

$$\mu_{x_2} = MRT \log \frac{p}{MRT} + MRT \text{ et } \left(\frac{d\mu_{x_2}}{dx_2}\right) = 0.$$

L'équation (1) peut alors s'écrire comme il suit:

$$MRT + MRT \log \frac{p(1 - x_2)}{MRT} = MRT \log (1 - x_1) +$$

$$+ \mu_{x_1} - x_1 \left(\frac{d\mu_{x_1}}{dx_1}\right)_{pT}$$

ou bien

$$p(1-x_2) = MRTe^{K_1}$$

où

$$K_1 = \frac{1}{MRT}\left(\mu_{x_1} - x_1\left(\frac{d\mu_{x_1}}{dx}\right)_{pT}\right) - 1$$

Nous pouvons en éliminer x_2, au moyen de l'équation

$$\left(\frac{d\psi}{dx_1}\right)_{V_1T} = \left(\frac{d\psi}{dx_2}\right)_{V_2T}$$

qui peut s'écrire

$$\frac{x_2}{1-x_2} = \frac{x_1}{1-x_1}e^k$$

ou

$$\frac{x_2}{1-x_2} = \left(-1 + \frac{1}{1-x_1}\right)e^k$$

en posant

$$k = \frac{1}{MRT}\left(\frac{d\mu_{x_1}}{dx_1}\right)_{pT}.$$

La pression devient ainsi:

$$p = MRT(1-x_1)e^{K_1} + MRTx_1e^{K_2}$$

en représentant par K_2 l'exposant

$$\frac{1}{MRT}\left(\mu_{x_1} + (1-x)\left(\frac{d\mu_{x_1}}{dx_1}\right)_{pT}\right) - 1.$$

La valeur de la pression, se trouvant ainsi exprimée en x_1 (la composition de la phase liquide) consiste donc en deux parties, qui se déduisent naturellement l'une de l'autre en remplaçant x_1 par $1-x_1$ et inversement.

Nous pouvons considérer la première partie, c'est-à-dire $MRT(1-x_1)e^{K_1}$, comme étant formée par les molécules de la première substance, et la deuxième partie, savoir $MRTx_1e^{K_2}$, comme celle résultant des molécules de la seconde substance.

A ce point de vue, la pression totale pourra être regardée comme étant la somme des tensions partielles.

Si l'on fait $x_1 = 0$, on obtiendra

$$p_1 = MRTe^{d_1}$$

où

$$d_1 = \frac{\mu_1}{MRT} - 1.$$

Dans cette équation p, désigne la pression de la vapeur saturée de la première substance et μ_1 le potentiel de la phase liquide de la première substance, lorsque celle-ci se trouve sous la pression de la vapeur saturée. De même on trouvera pour $x_1 = 1$,

$$p_2 = MRT\, e^{d_2}$$

où

$$d_2 = \frac{\mu_2}{MRT} - 1.$$

Avec ces valeurs de p_1 et de p_2 la formule de la pression prendra la forme suivante :

$$p = p_1 (1 - x_1)\, e^{Q_1} + p_2\, x_1\, e^{Q_2} \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (3)$$

en posant

$$Q_1 = \frac{1}{MRT}\left(\mu_{x_1} - \mu_1 - x_1 \left(\frac{d\,\mu_{x_1}}{d\,x_1}\right)_{pT}\right)$$

$$Q_2 = \frac{1}{MRT}\left(\mu_{x_1} - \mu_2 + (1 - x_1)\left(\frac{d\,\mu_{x_1}}{d\,x_1}\right)_{pT}\right).$$

La pression, exercée par les molécules $1 - x_1$ de la première substance, sera donc proportionnelle à leur nombre, mais la pression pour chaque molécule ne se trouvera pas tout à fait égale à celle que l'on obtiendrait si $1 - x_1$ molécules se trouvassent en présence de x_1 molécules de la même substance. En ce cas, elles exerceraient une pression égale à $p_1\ (1 - x_1)$. On obtient la pression qu'elles produisent dans le mélange en multipliant $p_1\ (1 - x_1)$ par un certain facteur, lequel, par conséquent, rendra compte de la modification dans la pression, produite par la présence des molécules étrangères. Il en est de même pour la pression partielle des x molécules de la deuxième substance. La valeur de ce facteur dépendra donc des quantités que, dans ma théorie, j'ai désignées par a_{12}, a_1, b_1, a_2, b_2, etc.

§ 4. Le facteur, qui indique le degré de modification, jouit d'une propriété importante. En effet, il est facile de recon-

naître que, si x_1 est du premier ordre de petitesse, la différence entre la valeur de ce facteur et l'unité, devra être du second ordre. De même, dans le cas où $1 - x_1$ est du premier ordre, la modification dans p_2 sera du deuxième ordre de petitesse. Pour une fonction $f(x)$, dont nous supposons que la valeur ainsi que celle de ces quotients différentiels est connue lorsque x est donné, on aura

$$f(0) = f(x) - x f'(x) + \frac{x^2}{1.2} f''(x) \text{ etc.}$$

La fonction μ_x donnera ainsi:

$$\mu_1 = \mu_x - x \frac{d\mu_x}{dx} + \frac{x^2}{1.2} \frac{d^2 \mu_x}{dx^2} + \text{etc.}$$

ou

$$\mu_x - \mu_1 - x \frac{d\mu_x}{dx} = - \frac{x^2}{1.2} \frac{d^2 \mu_x}{dx^2} + \text{etc.}$$

Comme μ_x dépend, non seulement de x, mais encore de p, on aurait strictement

$$\mu_1 = \mu_x - x \left(\frac{d\mu_x}{dx}\right)_p - (p - p_1) \left(\frac{d\mu_x}{dp}\right)_x + \frac{x^2}{1.2} \left(\frac{d^2 \mu_x}{dx^2}\right)_p + \text{etc.}$$

Toutefois, la variation de μ, produite par celle de p, est tellement insignifiante dans l'état liquide, que la variation de p, le troisième terme du second membre, peut être négligée. En effet, pour une valeur constante de x on a $d\mu_x = V\,dp$ ou V est le volume du liquide. Dans tous les cas, où l'on néglige le volume du liquide par rapport à celui de la vapeur, on peut donc poser:

$$\mu_1 = \mu_x - x \left(\frac{d\mu_x}{dx}\right)_{pT} + \frac{x^2}{1.2} \left(\frac{d^2 \mu_x}{dx^2}\right)_{pT},$$

et de même:

$$\mu_2 = \mu_x + (1 - x) \left(\frac{d\mu_x}{dx}\right)_{pT} + \frac{(1 - x)^2}{1.2} \left(\frac{d^2 \mu_x}{dx^2}\right)_{pT}$$

ou

$$e^{Q_1} = e^{-q_1}$$

en posant

$$q_1 = \frac{1}{MRT} \frac{x_1^{\ 2}}{1.2} \left(\frac{d_2 \mu_{x_1}}{d x_1^{\ 2}}\right)_{pT}.$$

Il résulte de cette propriété du facteur que, lors d'une très faible solution d'une substance dans une autre, la tension exercée par la solution aura dans le cas limite, pour chaque molécule, la même valeur que celle du liquide pur.

L'abaissement de pression, que l'on observe, est dû uniquement à ce que le nombre des molécules à diminué. La pression, provenant de la matière en solution, ne pourra pas, cependant, être égalée à $p_2 x_1$, parce qu'alors le facteur e^{q_2} dans lequel

$$q_2 = -\frac{1}{MRT} \frac{(1-x_1)^2}{1.2} \left(\frac{d^2 \mu_{x_1}}{d x_1^2}\right)_{pT} \text{etc.}$$

ne sera pas nécessairement très voisin de l'unité, comme le montrera la figure 1.

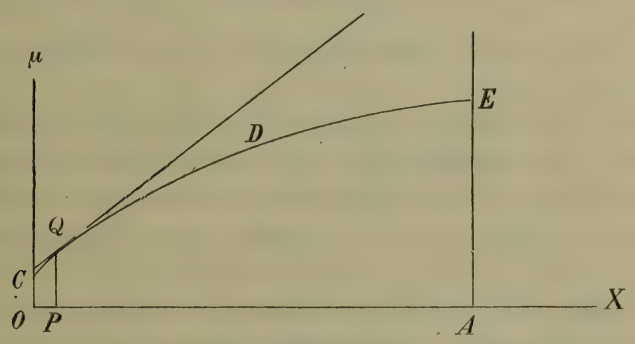


Fig. 1.

Soit CDE la courbe qui indique la marche de μ_x. Si OP représente une faible valeur de x et $PQ = \mu_x$, une tangente, menée à la courbe en Q, coupe de l'axe des μ un segment $OC = \mu_x - x \left(\frac{d\mu_x}{dx}\right)_{pT}$. Dans le cas limite cette valeur se réduit à μ_1. Mais la même tangente prolongée, couperait la verticale passant pour A (OA étant $= 1$) en un point, situé considérablement au-dessus de E et la distance du point d'intersection au point E a la valeur

$$\mu_x + (1 - x)\left(\frac{d\,\mu_x}{d\,x}\right) - \mu_2.$$

Ce n'est que dans le cas où μ_x est une fonction linéaire de x que le facteur de p_1, ainsi que celui de p_2, sera égal à l'unité.

Dans les cas où il est permis d'appliquer approximativement la loi de Henry, p. e. pour une solution aqueuse de SO_2, cela revient à dire qu'avec une faible proportion de $S\,O_2$ (p. e. x molécules), la pression extérieure de l'eau, peut s'exprimer à un haut degré d'approximation par $p_1\,(1 - x_1)$.

Cependant la pression extérieure de la quantité dissoute de $S\,O_2$ ne se trouve point approximativement égale à $p_2\ x_1$. Dans les cas où p_2 est nul, la pression extérieure se réduit à $p_1\,(1-x_1)$ C'est ce qui arrive dans les solutions de sels et de certains acides, tels que SO_4H_2, toutefois, seulement à des températures ne dépassant pas certaine limite. Dès que x_1 n'est pas fort petit, il dépendra de la valeur de $\left(\frac{d^2\,\mu_x}{d\,x^2}\right)_{p\,T}$ jusqu'à quel point d'approximation on peut accepter la valeur $p_1\,(1-x_1)$.

Afin de prévenir un malentendu, je ferai observer que, dans ce que j'eu l'occasion de dire, il ne s'agit que de la pression extérieure. A cette pression les parties salines d'une solution, en contact avec sa vapeur, ne contribuent pas, au moins lorsque $p_2 = 0$, ce qui n'empêche qas que, par leur mouvement, elles concourent avec les molécules de l'eau pour résister à la pression résultant des forces moléculaires.

Solutions salines.

§ 5. Avant d'examiner de plus près la forme, que la théorie indique comme l'expression la plus approchée de l'exposant de e, nous allons voir jusqu'à quel point la valeur donnée de p se trouve vérifiée par les expériences. Dans ce but nous choisirons, comme le cas le plus simple, celui où $p_2 = 0$. Alors

$$p = p_1\,(1-x_1)\,e^{-\alpha x^2_1} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (4)$$

est une valeur approximative pour la pression au-dessus d'une solution saline. Dans cette formule la valeur de α est

$$\frac{1}{2}\left(\frac{d^2\,\mu_x}{d\,x^2}\right)_{pT}\frac{1}{M\,R\,T}.$$

Il est vrai que cette expression n'est pas constante, mais variable avec x_1, toutefois il nous sera permis, tant que nous ne conservons pour x_1 des puissances supérieures au carré, de donner au terme $\left(\frac{d^2\,\mu_x}{d\,x^2}\right)_{pT}$ la valeur qu il obtient au point $x_1 = 0$, et par conséquent, de le considérer comme constant. Dans la figure 1 la courbe de μ_x a été tracée comme si la valeur $\frac{d^2\,\mu_x}{d\,x^2}$ fût négative. Je l'ai trouvée positive dans tous les cas où j'ai tâché de la déterminer d'après les expériences.

De la formule (4) il résulte [1])

$$-\frac{d\,p}{p_1\,dx} = e^{-\alpha x^2}\left\{1 + 2\,a\,x\,(1 - x)\right\} \quad . \; . \; . \; . \; . \; (5)$$

$$-\frac{1}{p_1}\frac{d^2p}{dx^2} = e^{-\alpha x^2}\,2\,\alpha\left\{1 - 3\,x - 2\,\alpha\,x^2\,(1 - x)\right\} \quad . \; . \; . \; (6)$$

L'équation (5) montre que la pression va en décroissant constamment a mesure que x baisse, et que la quantité $-\frac{1}{p_1}\frac{d\,p}{d\,x}$ obtient pour $x = 0$ une valeur égale à l'unité, tandis que, pour $x = 1$, elle devient $e^{-\alpha}$ Toutefois, je ferai observer, qu'à un degré de concentration aussi élevé, il n'est guère probable que la formule (4) soit suffisamment approchée. L'équation (6) montre que, pour de faibles valeurs de x, la droite $p = f(x)$ se trouve située au-dessous de la tangente, mais qu' à partir d'une certaine valeur de x, c'est le contraire qui se produit. Le point d'inflexion se trouve au moyen de l'équation :

$$0 = 1 - 3\,x - 2\,\alpha\,x^2\,(1 - x).$$

---

[1]) Comme dans la suite il ne sera question que de la composition du liquide, il n'y a plus de raison d'employer, pour x, le signe x_1.

Tant que α est positif, cette équation a une racine $< \frac{1}{3}$. Pour $\alpha = 0$ elle est $x = \frac{1}{3}$; pour $\alpha = \frac{8}{3}$, $x = \frac{1}{4}$; pour $\alpha = 39$, $x = 0{,}1$. A mesure que la valeur de α s'élève, le point d'inflexion approche de l'origine. La marche de la courbe est indiquée dans la figure suivante.

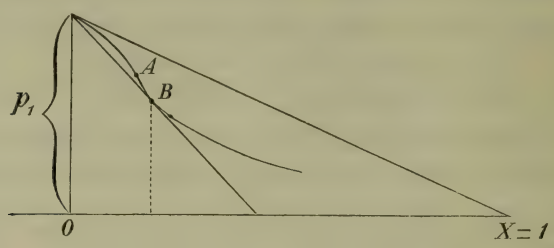


Fig. 2.

A son origine elle touche la droite, qui, du sommet de p_1 serait menée au point $x = 1$, et qui indiquerait la marche de la pression, dans le cas $\alpha = 0$.

Si l'on ne s'occupe point de la pression même, mais seulement de l'abaissement de pression, la règle connue pour celui-ci conduirait à $\frac{p_1 - p}{p_1 x} = 1$.

On voit par la figure que, si ce terme est égal à l'unité pour le plus haut degré de dilution, il augmente bientôt et atteint une certaine valeur maxima. On obtiendra ce maximum en menant de l'extrémité de p_1 une tangente à la courbe. Ceci conduit à une valeur de x, qui est supérieure à celle du point d'inflexion lequel est indiqué dans la figure par le point A, tandis que B marque celui qour lequel $\frac{p_1 - p}{p_1 x}$ atteint une valeur maxima. En joignant l'extrémité de l'ordonnée p_1 avec un point quelconque de la courbe — et en appelant φ l'angle, formé par cette droite avec une droite parallèle à l'axe des x, — on obtiendra tang $\varphi = \frac{p_1 - p}{p_1 x}$.

Si cette droite devient une tangente, la quantité $\frac{p_1 - p}{p_1 x}$ sera égale à $-\frac{dp}{p_1 dx}$.

§ 6. Pour vérifier l'existence d'une valeur maxima de $\frac{p_1 - p}{p_1 x}$ j'ai consulté les résultats, obtenus par Regnault pour des solutions aqueuses de SO_4H_2 et communiqués dans les tableaux physico-chimiques de Landolt et Börnstein, § 52.

$x =$	$\frac{1}{18}$	$\frac{1}{12}$	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{5}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{2}$
à 35°	3,002	3,58	3,74	3,967	3,94	3,873	3,47	2,86	1,99
" 30°	3,077	3,56	3,78	4,03	3,966	3,887	3,48	2,87	1,99
" 20°	2,986	3,49	3,76	4,08	4,00	3,926	3,43	2,85	1,98
" 5°	2,84	3,83	3,67	4,10	4,02	4,005	3,47	2,82	1,97

La marche de la valeur de $\frac{p_1 - p}{p_1 x}$ est tellement régulière que nous sommes en droit d'admettre une erreur dans le deuxième chiffre de la dernière ligne horizontale. Le maximum doit donc correspondre à une valeur de x, qui, pour chacune des températures données, ne peut s'éloigner beaucoup de $x = \frac{1}{8}$.

Or, tant qu'on peut poser

$$p = p_1 \ (1 - x)\, e^{-\alpha x^2}$$

le maximum de $\frac{p_1 - p}{p_1 x}$ coïncide avec une valeur de x donnée par l'équation

$$e^{\alpha x^2} = 1 + 2\,\alpha\, x^2\,(1 - x).$$

Lorsque x est donné, α, calculé d'après cette équation, se trouvera, pour $x = \frac{1}{8}$, très voisine de 60. Avant que je me fusse servi de cette équation pour déterminer α, j'avais reconnu que les observations s'accordent assez bien avec une valeur $a = 37$ aux environs de 35°, et, comme α doit baisser avec T, avec une valeur un peu plus faible à des températures

plus basses. Cette différence dans les valeurs calculées et observées de α, savoir 37 ou 60, offrit le premier indice, que, pour déterminer p comme une fonction de x, il faut tenir compte d'autres circonstances encore que celles considérées ci-dessus [1]).

En désignant par G la quantité $\frac{p_1 - p}{p_1 x}$, chaque observation fournira le moyen de déterminer α, d'après l'équation

$$e^{\alpha x^2} = \frac{1 - x}{1 - G x}.$$

De cette manière on trouve à 35°

$$\alpha = 40,\ 39,\ 36{,}5\ 35{,}3,\ 34{,}2,\ 31{,}6,\ 28{,}7,\ 24,\ 20.$$

Bien que l'on ne puisse guère se fier aux chiffres derniers, pour lesquels la pression se trouve considérablement réduite, — jusqu' à 0,28 mM., — on ne peut cependant méconnaître un décroissement continu de α. Toutefois ce résultat à lui seul ne conduit pas nécessairement à admettre une dissociation de SO_4H_2.

La théorie, comme on le verra bientôt, fait présumer, que la valeur de α doit baisser, à mesure que la concentration augmente.

Mais une raison peremptoire pour rejeter la formule $p = p_1 (1 - x) e^{-\alpha x^2}$ comme n'étant pas suffisamment exacte, sera fournie, lorsque dans une dissolution très diluée la valeur de G s'éloigne encore beaucoup de l'unité. Pour des valeurs très faibles de x, qui permettraient de remplacer le terme $e^{-\alpha x^2}$ par $1 - \alpha x^2$, on obtiendra

$$G = 1 + \alpha x.$$

Donc, quelque élevée que soit la valeur de α on pourra toujours supposer une de x, assez faible pour rendre G très peu supérieur à l'unité.

---

[1]) J'avais pu introduire dès l'abord une théorie de dissociation; mais je tenais à examiner jusqu' à quel point les phénomènes de la pression seuls me forceraient d'avoir recours à cette supposition.

Dans les observations de Regnault que je viens de citer, la plus faible valeur $x = \frac{1}{8}$ n'est pas encore assez petite pour permettre d'en tirer une conclusion. Heureusement il existe des observations suffisamment sûres se rapportant à de moindres valeurs de x. Pour les effectuer, il fallait avoir recours à des températures plus élevées. M. Tamman a fait une série étendue d'observations à 100°, parmi lesquelles il y en a qui portent sur $SO_4 H_2$, et où x se trouvait réduit à 0,00892. Elles ont été communiquées e.a. par M. Ostwald dans son „Lehrbuch der allgemeinen Chemie", Tome I, p. 733. Même avec une valeur de x aussi faible, M. Tamman a trouvé $p_1 - p = 12{,}9$ mM. ce qui conduit à une valeur de $G = 1{,}89$. Chez d'autres substances, on arrive, avec la même valeur de x, à une valeur de G plus considérable encore, et tout indique que la valeur limite de G pour $x = 0$ doit être égalée à 2, de sorte que, en général, pour rendre compte de la pression dans les solutions aqueuses très diluées de sels et d'acides, on est conduit à admettre l'influence de la dissociation. Pourtant la marche de la valeur de G est telle, que la dissociation seule, ne suffit par pour l'expliquer, ce qui sans doute sera généralement reconnu. Dans le § suivant je tâche de démontrer que la marche de G devient plus intelligible, quant à ses traits principaux, lorsqu'on admet que, à côté de la dissociation (la cause chimique de l'écart indiqué) il intervient en outre un effet physique dont la mesure est donnée par la valeur de α. Il faudra pour cela examiner quel changement la dissociation de la seconde substance produit dans la surface ψ, qui forme la base de ma recherche.

§ 7. S'il ne s'agissait que de sels qui, en solution dans l'eau, montrent pour G des valeurs s'écartant de 1, on chercherait la dissociation tout naturellement dans le dédoublement en acide et en base.

Mais comme des écarts analogues se présentent aussi chez SO_4H_2, KCH, etc. il ne saurait être question que de dissoci-

ation electrolytique, au moins pour $SO_4\ H_2$. Il faudra donc nous représenter SO_4H_2, comme étant dédoublé, au moins partiellement, en deux ions SO_4 et H_2, ou $SO_4\ H$ et H et que, de plus, un de ces ions au moins ne peut passer à l'état de vapeur, de même que, précédemment, nous avons dû l'admettre pour la molécule entière SO_4H_2. Il ne sera pas nécessaire d'attribuer cette propriété aux deux ions séparément. En effet, si nous considérons les ions (ainsi que le fait la théorie de l'électrolyse) comme porteurs de l'électricité, il faudra leur attribuer ce rôle non seulement lorsqu'ils se trouvent sous l'influence de l'induction électrique, mais encore en champ neutre. En ce cas, dès qu'une faible proportion de H_2 — le porteur de l'électricité positive — aura passé à la phase gazeuse (comme le ferait H_2 à peu près intégralement à l'état non-électrique) cette partie, à cause de la grande différence de potentiel qui existerait alors entre le liquide et la vapeur, devra retourner dans le liquide. Avec la théorie de l'électrolyse, nous admettons que la différence de potentiel est assez grande, pour que nous puissions négliger la partie qui passe à l'état de vapeur.

§ 8. En mettant en présence $1-x$ molécules d'eau et x molécules de $S\,O_4H_2$, nous obtiendrons, après mixtion, $1-x$ molécules d'eau, $x-y$ molécules d'acide, y molécules de $S\,O_4$ et y molécules de H^2. [1]) Pour une phase homogène de ce mélange on aura $p = \frac{MRT(1+y)}{V-b} - \frac{a}{V^2}$, a et b étant des fonctions de x et y. Soit approximativement.

$$b = b_1\,(1-x) + b_2\,(x-y) + b_3\,y + b_4\,y.$$

On n'aura donc $\frac{db}{dy} = 0$ que si nous pouvons admettre

---

[1]) Nous admettons ici pour SO_4H_2 une dissociation binaire. Cette substance ne nous sert ici que comme exemple, bien que justement pour $S\,O_4H_2$ nous ne soyons pas sûrs que la substance se partage en deux ions.

$b_3 + b_4 = b_2$, en d'autres termes, que le volume moléculaire des deux ions avant et après le dédoublement est resté le même.

La valeur a est également une fonction de x et y, et il se pourrait que $\frac{da}{dy}$, sinon $= 0$, n'ait qu'une valeur très faible [1]. La fonction ψ est:

$$- MRT(1 + y) \log (V-b) - \frac{a}{V} + \varphi(x, y)$$

et la quantité $\varphi(x, y)$ pourra être déterminée de la même manière que je l'ai fait dans la Théorie moléculaire, aux paragraphes 4 et 14 pour $\varphi(x)$ [2].

On trouve ainsi:

$$\psi = - MRT(1 + y) \log (V - b) - \frac{a}{V} +$$
$$+ MRT \{(1-x) \log (1-x) + (x-y) \log (x-y) + 2\, y \log y\}$$
$$+ (1-x)(E_1 - T H_1) + (x-y)(E_2 - T H_2)$$
$$+ y(E_3 - TH_3) + y(E_4 - TH_4).$$

Dans un volume donné et pour x invariable nous pouvons attribuer à y toutes les valeurs comprises entre 0 et x. Cependant, en réalité il n'existera d'autre valeur que celle qui rend ψ minimum — en d'autres termes y sera déterminé par l'équation $\left(\frac{d\psi}{dy}\right)_{VXT} = 0$.

Il en résulte:

$$\log \frac{y^2}{(x-y)(V-b)} = -\frac{E_3 + E_4 - E_2}{MRT} + \frac{H_3 + H_4 - H_2 - MR}{MR} -$$
$$- \frac{1}{MRT}\left((1 + y)\frac{MRT}{V-b}\frac{db}{dy} - \frac{da}{dy}\frac{1}{V}\right) \quad \ldots\ldots\ldots (8)$$

Dans cette formule $E_3 + E_4 - E_2$ représente la perte d'énergie et, de même, $H_3 + H_4 - H_2$ la perte d'entropie, provenant de la réunion des deux ions en une molécule SO_4H_2. V est le volume des $1 - y$ molécules, $V - b$ celui qui revient au mouvement thermique. Cette formule a déjà été trouvée

[1]) Sur ce sujet on peut consulter mon travail suivant, sur la formule de la dissociation électrique.

[2]) *Arch. Neerl.* T. XXIV p. 11 et 33.

par M. Ostwald [1]), quoique d'une autre manière, et non sans quelque divergence. D'abord il manque dans la formule de M. Ostwald le dernier terme. Comme il a déjà été remarqué, ce terme s'évanouira lorsque le volume moléculaire et l'attraction ne varient pas par le doublement des molécules en ions. M. Ostwald donne à l'équation une forme qui revient à

$$\frac{\left(\frac{y}{x}\right)^2}{1-\frac{y}{x}} = \left(\frac{V}{x} - \beta\right) c$$

et considère β comme représentant le volume moléculaire du sel. S'il ne se présente aucune contraction on pourrait poser

$$V = V_1 (1 - x) + V_2 x$$

où V_1 est le volume liquide d'une molécule d'eau, V_2 celui de l'acide. On aurait ainsi

$$\frac{\left(\frac{y}{x}\right)^2}{1-\frac{y}{x}} = c \left\{ \frac{V_1 - b_1}{x} + V_2 - b_2 - (V_1 - b_1) \right\}$$

ou

$$\frac{\left(\frac{y}{x}\right)^2}{1-\frac{y}{x}} = c' \left(\frac{1}{x} + \left[\frac{V_2 - b_2}{V_1 - b_1} - 1 \right] \right)$$

On ne pourrait prendre $\beta > 0$ que lorsque le volume intramoléculaire de l'acide est plus faible que celui de l'eau. Comme cependant il y a contraction, le signe de la valeur de β est incertain. Pour calculer y nous nous servirons donc de la formule approximative

$$y^2 = c\,(x - y).$$

§ 9. La valeur de y, donnée par la formule (8), étant substituée dans ψ rend cette dernière valeur de nouveau fonction de x et de V et cette surface ψ modifiée peut de nouveau conduire à une valeur de p. A cet effet, nous avons, comme auparavant, à poser l'égalité des valeurs

[1]) *Zeitschrift fur physikalische Chemie* T II p. 278.

$$\psi + p\,V - x\left(\frac{\partial\,\psi}{\partial\,x}\right)_{VT}$$

pour la phase liquide et pour la phase gazeuse. Comme

$$\left(\frac{\partial\,\psi}{\partial\,y}\right)_{XVT} = 0,$$

on pourra les remplacer par

$$\psi + p\,V - x\left(\frac{\partial\,\psi}{\partial\,x}\right)_{XVT} - y\left(\frac{\partial\,\psi}{\partial\,y}\right)_{XVT}.$$

Si nous posons:

$$p\,V - MRT(1+y)\log\frac{V-b}{1+y} - \frac{a}{V} = \mu_{xy}$$

nous obtiendrons:

$$M_1\mu_1 = MRT\log\frac{1-x}{1+y} + \mu_{xy} - x\left(\frac{d\mu_{xy}}{d\,x}\right)_{YpT} - y\left(\frac{d\mu_{xy}}{d\,y}\right)_{XpT} + \\ + E_1 - T\,H_1.$$

Si, à l'état de vapeur, x ainsi que y est zéro il en résulte:

$$MRT + MRT\log\frac{p}{MRT} = MRT\log\frac{1-x}{1+y} + \\ + \mu_{xy} - x\left(\frac{d\,\mu_{xy}}{d\,x}\right)_{YpT} - y\left(\frac{d\,\mu_{xy}}{d\,y}\right)_{XpT}.$$

Si $x = 0$, alors $y = 0$, et $p = p_1$, donc:

$$p = p_1\,\frac{1-x}{1+y}\,e^{L},$$

en désignant par L l'exposant

$$\frac{1}{MRT}\left(\mu_{xy} - \mu_1 - x\,\frac{d\,\mu_{xy}}{d\,x} - y\,\frac{d\,\mu_{xy}}{d\,y}\right).$$

Comme je l'ai déjà fait observer, nous pouvons par approximation choisir μ_{xy} pour une valeur déterminée de p, par exemple p_1, et négliger la différence, produite dans la quantité μ_{xy} par la modification dans la valeur de p, en d'autres termes: considérer μ_{xy} comme une fonction de x et de y et même, puisque y dépend de x comme fonction de x seul.

Au lieu de

$$\mu_{xy} - \mu_1 - x\,\frac{d\,\mu_{xy}}{d\,x} - y\,\frac{d\,\mu_{xy}}{d\,y}$$

on peut écrire:

$$-\frac{1}{2}\left\{x^2\frac{d^2\mu_{xy}}{dx^2}+2xy\frac{d^2\mu_{xy}}{dx\,dy}+y^2\frac{d^2\mu_{xy}}{dy^2}\right\}$$

et ramener la formule (9) à la forme suivante:

$$p=p_1\frac{1-x}{1+y}e^{-(\alpha x^2+2\beta xy+\gamma y^2)} \quad \ldots\ldots\ldots (10)$$

§ 10. Supposons pour le moment que α, β et γ soient zéro, c'est-à-dire que ce soit uniquement la dissociation qui entre en jeu, nous aurons:

$$p=p_1\frac{1-x}{1+y}$$

$$-\frac{dp}{p_1dx}=\frac{1}{1+y}+\frac{1-x}{(1+y)^2}\frac{dy}{dx}$$

et

$$-\frac{1}{p_1}\frac{d^2p}{dx^2}=-\frac{2}{(1+y)^2}\frac{dy}{dx}-\frac{2(1-x)}{(1+y)^3}\left(\frac{dy}{dx}\right)^2+$$
$$+\frac{1-x}{1+y}\frac{d^2y}{dx^2}.$$

La deuxième équation nous apprend que $-\frac{1}{p_1}\frac{dp}{dx}$ est toujours positif, et que par conséquent la pression diminue, à mesure que x augmente. La valeur, pour $x=0$, est égale à 2, parce que, pour $x=0$, on a aussi $y=0$ et que $\frac{dy}{dx}=\frac{c}{c+xy}$ pour $x=0$, est égal à l'unité.

Ces résultats sont conformes à l'expérience, au moins ils ne lui sont point contraires.

La troisième équation conduit à la conclusion que, $\frac{d^2y}{dx^2}$ étant négatif, $\frac{d^2p}{dx^2}$ sera positif, que, par conséquent, la courbe se trouve toujours au-dessus de sa tangente. De l'extrémité de p_1 on ne peut donc mener d'autre tangente à la courbe, que celle à l'origine même. Pour $\frac{p_1-p}{p_1\,x}$ il n'existera donc ni maximum ni minimum, et c'est là ce qui est, com-

me nous le verrons bientôt, en contradiction manifeste avec les observations de M. Tamman. La quantité $\frac{p_1 - p}{p_1 x}$ aurait donc au commencement une valeur 2, pour diminuer ensuite constamment. Or, nous avons déjà vu que pour SO_4H_2 cette valeur peut monter à 4. Par conséquent, nous ne pouvons rendre compte des observations sans attribuer une certaine valeur à α, β et γ.

En écrivant

$$p = p_1 \frac{1-x}{1+y} e^{-x^2(\alpha + 2\beta\frac{y}{x} + \gamma\frac{y^2}{x^2})},$$

le facteur de x^2 est variable. Comme $\left(\frac{y}{x}\right)$ commence par la valeur 1, et d'ordinaire décroît rapidement, ce facteur aura d'abord une valeur $\alpha + 2\beta + \gamma$ et finira par avoir à peu près la valeur α C'est donc seulement dans les cas où β et γ sont zéro ou bien lorsque α dépasse de beaucoup la valeur de β et γ que le facteur de x^2 à température constante pourra être regardé comme constant lui même. Pour nous rendre compte des conséquences de cette supposition, nous posons donc:

$$p = p_1 \frac{1-x}{1+y} e^{-ax^2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (11)$$

où, par approximation:

$$y^2 = c(x - y).$$

De la formule (11) il résulte:

$$-\frac{1}{p}\frac{dp}{dx} = \frac{1}{1-x} + \frac{\frac{dx}{dy}}{1+y} + 2ax$$

et

$$-\frac{1}{p}\frac{d^2p}{dx^2} + \left(\frac{1}{p}\frac{dp}{dx}\right)^2 = \frac{1}{(1-x)^2} - \frac{1}{(1+y)^2}\left(\frac{dy}{dx}\right)^2 + \\ + \frac{1}{1+y}\frac{d^2y}{dx^2} + 2\alpha.$$

Nous concluons de la première de ces équations que la valeur de $-\frac{1}{p}\frac{dp}{dx}$, et par conséquent aussi celle de $\frac{p_1 - p}{p_1 x}$, commence par 2, et que $\frac{dp}{dx}$ est toujours négatif. La pression n'a donc ni maximum ni minimum. La seconde équation fait voir que la courbe peut avoir un point d'inflexion à son origine. En ce cas il faut que, pour $x = 0$ et $y = 0$, $\frac{d^2 p}{dx^2}$ soit nul et que par conséquent:

$$4 = 1 - 1 - \frac{2}{C} + 2\alpha$$

ou

$$(\alpha - 2)\, C = 1.$$

S'il n'est pas satisfait à cette condition, le signe de $\left(\frac{d^2 p}{dx^2}\right)_{x=0}$ se trouvera au moyen de l'équation:

$$-\frac{1}{p}\left(\frac{d^2 p}{dx^2}\right)_{x=0} = -4 - \frac{2}{C} + 2\alpha = +\frac{2}{C}\left[(\alpha - 2)\, c - 1\right].$$

Tant que $(\alpha - 2)\, C > 1$, la courbe sera située à son origine au-dessous de la tangente, par conséquent $\frac{p_1 - p}{p_1 x}$ aura d'abord la valeur 2, et dépassera ce chiffre pour une valeur un peu plus élevée de x. Si, au contraire, $(\alpha - 2)\, C < 1$, la valeur, bien qu'elle commence également par 2, diminuera bientôt.

Or C représente toujours une faible grandeur, variant dans les cas, où j'ai tâché de la déterminer, entre 0,056 et 0,002.[1]) Dès que $(\alpha - 2)\, C$ s'éloigne sensiblement de l'unité, la courbe montrera

---

[1]) Les phénoménes de la pression ne pourraient faire connaître sûrement la valeur de C, le paramètre de la dissociation, que s'il était possible d'effectuer des observations absolument exactes dans des conditions telles que x serait sensiblement nul. L'influence du second paramètre α est tellement prépondérante lorsque x obtient quelque importance que la valeur que j'ai trouvée pour C ne doit être acceptée qu'avec réserve.

à l'origine une courbure prononcée. La valeur de $\frac{p_1 - p}{p_1 x}$ devra donc varier rapidement, excepté dans le cas où la quantité $(\alpha - 2) C - 1$ elle-même est très petite.

Le cas $(\alpha - 2) C > 1$ se présente toutes les fois que, dans les données de M. Tamman pour l'abaissement de pression, le premier nombre dépasse de beaucoup 13,56 mM, chiffre que l'on trouve en calculant $p_1 - p$ à l'aide de $\frac{p_1 - p}{p_1 x} = 2$ avec $p = 760$ et $x = 0{,}00892$.

Dans la plupart des cas le premier chiffre sera plus bas. Pour *KOH* et *LiOH* il est plus élevé ; tandis que dans les cas, où il monte encore davantage, il se pourrait qu'une dissociation plus compliquée que celle admise ici soit en jeu.

Si $(\alpha - 2) \geqq 1$, alors la marche de la courbe est simple et correspond à celle, qui est représentée dans la fig. 2, avec cette différence pourtant, que la direction d'origine ne coïncide pas avec la droite menée vers le point $x = 1$ mais avec celle passant par $x = \frac{1}{2}$. Il se présente un point d'inflexion, de même qu'un maximum de $\frac{p_1 - p}{p_1 x}$. La valeur de x, correspondant à ce maximum, se trouve au moyen de l'équation :

$$(1 + y) e^{\alpha x^2} = 1 + x(1 - x) \left\{ \frac{1}{1 + y} \left(\frac{d y}{d x} \right) + 2 \alpha x \right\} \quad . \; . \; (12)$$

tandis que, en représentant encore $\frac{p_1 - p}{p_1 x}$ par G, on a :

$$(1 + y) e^{\alpha x^2} = \frac{1 - x}{1 - Gx} \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (13)$$

L'équation (12) a toujours une racine, dans le cas aussi où $(\alpha - 2) C < 1$, comme il arrive pour $SO_4 H_2$ Nous pouvons nous servir de ces équations dans le cas de $SO_4 H_2$ pour montrer, que quelque importante que l'on suppose la dissociation électrolytique (même jusqu'à admettre un dédoublement absolu en ions) il résulte toujours pour la quantité α une valeur élevée.

En effet, en combinant les deux formules (12) et (13) on obtient:

$$\frac{1-x}{1-Gx} = x\,(1-x)\left\{\frac{1}{1+y}\left(\frac{dy}{dx}\right) + 2\,\alpha x\right\} + 1.$$

Les observations de Regnault permirent de poser $G = 4$ et $x = \frac{1}{3}$ pour la température 35°, et par conséquent:

$$\alpha = 27 - \frac{4}{1+y}\left(\frac{dy}{dx}\right).$$

En admettant une dissociation complète on trouverait $\alpha > 23$. La détermination expérimentale de la valeur de x, qui rend G maximum, et de la valeur G_m donne pour α une valeur comprise entre 27 et 23. Si les recherches pouvaient se faire avec une exactitude parfaite elles pourraient même servir à déterminer α et C. Mais précisément dans les cas nommés, où $(\alpha-2)\,C > 1$, les observations de M. Tamman n'ont pas été poursuivies assez loin pour pouvoir montrer le maximum. Elles ont été faites avec les valeurs de x que voici:

	x	0,00892	0,01768	0,03475	0,05123	0,06715	0,08257	0,09747	0,12587	0,15242
G	*KOH*	2,210	2,191	2,424	2,548	2,743	2,894	2,981	3,236	3,348
	LiJ	2,006	2,128	2,450	2,70	3,027	3,283	3,53	3,732	3,842

Le maximum de G n'est pas encore atteint avec $x = 0{,}15242$, mais paraît se trouver à peu de distance de là. Le premier chiffre dans la série relative à *KOH* est probablement inexact. Pour les deux substances on a dès l'origine $G > 2$, et ensuite des valeurs montant probablement à un maximum; on aura donc $(\alpha-2)\,C > 1$. Pour *KOH* j'avais essayé de déterminer des valeurs de C et de α qui satisfont aux observations. Avec $C = 0{,}056$ et $\alpha = 20{,}8$ j'avais obtenu un accord suffisant. Le produit $(\alpha - 2)-C = 1{,}023$ ne sera donc que peu au dessus de 1. S'il en fût autrement le second chiffre 0,01768 eût dû être beaucoup plus grand à cause de la forte courbure de la courbe.

§ 11. Le cas $(\alpha - 2)\ C < 1$ offre plus de complications. Il se trouve réalisé dans SO_4H_2 Les valeurs correspondantes de x et de G sont les suivantes :

x	0,00892	0,01768	0,03475	0,05123	0,06715	0,08257	0,09747	0,12587
G	1,89	1,971	2,379	2,67	2,9	3,184	3,3	3,59.

La valeur de G, qui à l'origine était égale à 2, a donc d'abord baissé, puis, pour une certaine valeur de x, elle est remontée à 2, pour augmenter ensuite jusqu'à une certaine valeur maxima, qui, à 100°, doit se présenter ainsi lorsque $x > {}^1/_8$. Il faut donc que, pour une certaine valeur de x, G présente aussi un minimum. C'est ce qu'on aurait déjà pu conclure de ces deux circonstances, que premièrement $(\alpha - 2)$ $C < 1$ et que, en second lieu, malgré cela G peut dépasser la valeur 2.

Pour C j'avais déterminé la valeur 0,01. Avec cette donnée on trouve y par l'équation

$$y^2 = 0{,}01\,(x - y),$$

puis, au moyen de chacune des valeurs observées de p, la valeur de α par la formule

$$p = p_1 \frac{1 - x}{1 + y}\, 10^{-\alpha x^2}.$$

En logarithmes ordinaires j'obtins les valeurs suivantes de α,

12,12 11,6 12,2 12,5 12,02 12,18 11,99 11,87,

ce qui fait en logarithmes népériens, 28 en moyenne. Le produit $(\alpha - 2)\ C = 0{,}26$ est tellement inférieur à 1, que la courbure doit être très prononcée. La valeur de G doit en conséquence tomber rapidement au-dessous de 2 ; le minimum précède déjà la premiére valeur de x. La position de ce point peut être trouvée par une formule d'approximation. A cet effet, nous posons $e^{-\alpha x^2} = 1 - \alpha x^2$ et $G = 1 + \frac{y}{x} + \alpha x$, d'où

$$\frac{d\,G}{d\,x} = \frac{d\frac{y}{x}}{dx} + \alpha = 0.$$

Moyennant $y^2 = C(x - y)$ on trouve:

$$\frac{x}{C} = \frac{1}{\left(\frac{y}{x}\right)^2} - \frac{1}{\left(\frac{y}{x}\right)}$$

$$\frac{dx}{C} = \left(-\frac{2}{\left(\frac{y}{x}\right)^3} + \frac{1}{\left(\frac{y}{x}\right)^2}\right) d\frac{x}{y}$$

d'où

$$\alpha C = \frac{\left(\frac{y}{x}\right)^3}{2 - \frac{y}{x}} = 0{,}28 \quad \ldots\ldots \quad (14$$

A l'équation (14) satisfait $\frac{y}{x} = 0{,}71$, la valeur correspondante de x est 0,00576.

Si donc les observations avaient commencé à $x < 0{,}00576$ on aurait trouvé d'abord des valeurs décroissantes de G au lieu des chiffres croissants des cas cités. La valeur $\alpha = 28$ conduit pour le minimum de G à $G_m = 1{,}87$, chiffre peu différent de la première des expériences de M. Tammann.

La valeur de x, pour laquelle G est de nouveau égal à 2, peut se trouver au moyen de l'équation approximative suivante:

$$(1 - \alpha x)^2 = C(\alpha - 2)(1 - 2x),$$

tant que cette valeur de x est encore suffisamment faible pour qu'on puisse poser $e^{-\alpha x^2} = 1 - \alpha x^2$.

Une racine de cette équation est $x = 0{,}018$, ce qui s'accorde assez bien avec les observations de M. Tammann.

L'autre racine se trouve située à trop grande distance pour pouvoir encore être considérée comme valeur approchée de la position du point où K, après avoir atteint son maximum, redevient égal à 2. Ce n'est que dans l'intervalle restreint, compris entre $x = 0$ et $x = 0{,}018$ que, chez SO_4H_2, se montre la complication plus grande qu'offre le cas $(\alpha - 2)\,C < 1$.

Dans la figure 3 il faut se représenter l'axe des x coupé par la droite PA à une distance $\frac{1}{2}$ de O et de même par la droite PB à une plus grande distance de O. La courbe commence en touchant PA et en tournant sa convexité en bas,

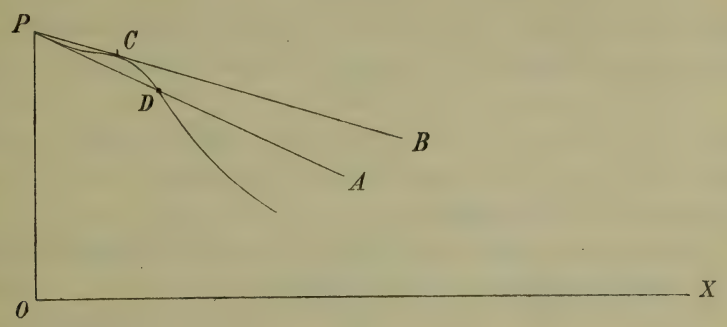


Fig. 3.

mais la courbure change bientôt de signe et, déjà en C, la courbe touche la droite PB. Au point D, elle a de nouveau atteint la droite PA. Chez SO_4H_2 la valeur de x au point C est de 0,00576, au point D on a $x = 0{,}018$. A une petite distance de C doit s'être présenté un nouveau point d'inflexion, pour lequel x peut être calculé, au moyen de l'équation :

$$1 + \frac{4x}{C} = \frac{1}{(C(\alpha - 2))^{\frac{3}{2}}}$$

qui, pour $SO_4 H_2$, donne $x = 0{,}0035$.

Entre $x = 0$, et $x = 0{,}0035$ la convexité de la courbe sera tournée en bas ; le contraire arrive entre $x = 0{,}0035$ et $x < 0{,}125$. A partir de ce dernier point sa convexité restera tournée en bas.

§ 12. Pour les solutions de $Na\,Cl$, j'ai également pu déterminer les valeurs de C et de α, qui satisfont aux observations de M. Tammann ; j'ai trouvé

$$p = p_1 \frac{1 - x}{1 + y} 10^{-6x^2}$$

lorsque $y^2 = 0{,}01453\,(x - y)$. Les deux paramètres sont donc : $C = 0{,}01453$ et $\alpha = 13{,}6$.

Le tracé de la courbe concorde avec celui des solutions de SO_4H_2. Pour les valeurs de x, données plus haut, celles de G sont les suivantes:

1,817 1,875 1,974 2,054 2,175 2,744 2,36.

Ici la complication, représentée dans la fig. 3, se prolonge, et ce n'est qu'à $x = 0{,}05$ que la valeur de G sera de nouveau égale à 2. D'après la formule, il en serait ainsi à $x = 0{,}06$.

Or, il se peut que les valeurs de C et de α soient telles que le minimum de G s'avance de manière à tomber dans les limites de x, telles qu'elles se rencontrent dans les observations de M. Tammann.

Un cas semblable se présente e.a chez les solutions de NH_4Cl. Les valeurs de G montent à

1,77 1,766 1,71 1,78 1,845 1,885 1,85 1,885 1,85.

Le septième chiffre dans cette série (1,85), placé entre les deux chiffres 1,885, est d'un effet singulier, et on pourrait présumer qu'il doit être porté à 1,89. Mais, en ce cas, l'abaissement de pression, observé à 138,2 mM, aurait dû être 141,4 mM. Cependant, même si l'on voulait supposer cette erreur, le maximum se rapprocherait trop du minimum pour satisfaire suffisamment à la formule

$$p = p_1 \frac{1-x}{1+y} e^{-\alpha x^2},$$

du moins si α doit être constant. Je crois reconnaître ici un cas spécial qui ne peut s'expliquer que par la formule

$$p = p_1 \frac{1-x}{1+y} e^{-(\alpha x^2 + 2\beta xy + \gamma y^2)}.$$

Et ceci n'est pas un cas unique. Toutes les fois que l'abaissement de pression n'est pas très sensible et que par conséquent le facteur de α obtient une faible valeur, on ne pourra pas rencontrer une valeur constante de α, elle diminue toujours à mesure que x augmente.

Il serait possible de déterminer, pour chaque substance, un système de valeurs C, α, β et γ, au moyen de 4 observations. Cependant, même dans le cas où elles représenteraient assez

bien les autres observations, il y aurait peu de gagné, tant qu'on n'a réussi à déterminer théoriquement la relation entre α, β et γ.

B. Loi de Henry.

§ 13. Sous le nom de „Loi de Henry" nous comprenons tous les phénomènes pour lesquels p_1 peut être négligé par rapport à $p_2 x$.

Dans la formule (3)

$$p = p_1 (1 - x) e^{Q_1} + p_2 x e^{Q_2}$$

on n'a donc à conserver que le second terme du second membre. Pour une solution de SO^2 en eau, p_2 représente la pression de la vapeur saturée de SO_2 à la température des observations.

Ordinairement on retranche de la pression totale celle de l'eau, le reste étant considéré comme la pression de l'acide sulfureux. La formule montre que cela n'est pas exact. Dans la plupart des cas cette inexactitude ne s'accusera que peu dans la marche générale des expériences. Pour SO_2 la valeur de p_2 peut aussi être déterminée expérimentalement, ce qui n'arrive pas pour O_2, CO etc, substances dont la température critique se trouve au-dessous de celle qu'on peut réaliser dans les observations. Pour ces corps il vaut mieux de recourir aux équations (2).

Nous avons donc

$$p = p_2 x e^{Q_2}$$

ou

$$p = MRT x e^{K_2}$$

K_2 étant ici, d'après la notation du § 3,

$$\frac{1}{MRT} (\mu_x + (1-x) \left(\frac{d \mu_x}{d x}\right)_{pT} - 1.$$

De ces deux équations il résulte :

$$\frac{1}{p}\frac{dp}{dx} = \frac{1}{x} + \frac{1}{MRT}\left[(1-x)\left(\frac{d^2 \mu_x}{d x^2}\right)_{pT} + \left(\frac{d \mu_x}{d p}\right)_{xT} \frac{dp}{dx} + \right.$$
$$\left. + (1-x)\left(\frac{d^2 \mu_x}{dx\, dp}\right)_{pT} \frac{dp}{dx}\right]$$

Nous pouvons remplacer

$$\left(\frac{d\mu_x}{dp}\right)_{xT} \text{ par } V \text{ et } \left(\frac{d^2\mu_x}{dx\,dp}\right)_{pT} \text{ par } \left(\frac{d\,V}{d\,x}\right)_{pT}$$

et négliger comme insensibles,

$$\frac{1}{MRT}\,V\frac{d\,p}{d\,x} \text{ et } \frac{1}{MRT}\left(\frac{d\,V}{dx}\right)_{pT}\frac{d\,p}{d\,x}$$

ce qui donne

$$\frac{1}{p}\frac{d\,p}{d\,x} = \frac{1}{x} + \frac{(1-x)}{MRT}\left(\frac{d^2\mu_x}{dx^2}\right)_{pT}$$

ou

$$\frac{x}{p}\frac{d\,p}{d\,x} = 1 + \frac{x\,(1-x)}{MRT}\left(\frac{d^2\mu_x}{dx^2}\right)_{pT} \quad \ldots\ldots\ldots (1)$$

Si la loi de Henry était parfaitement exacte, on aurait $\frac{x}{p}\frac{d\,p}{d\,x} = 1$ et par suite $\left(\frac{d^2\mu_x}{dx^2}\right) = 0$. La loi ne peut donc être considérée que comme une première approximation. Ainsi que nous l'avons déjà remarqué au § 4 on ne saurait conclure de $\frac{x\,d\,p}{p\,d\,x} = 1$ que $p = p_2\,x$. La relation $p = k\,p_2\,x$ satisfait à la même équation, k étant une constante arbitraire, qui ne serait nécessairement à peu près égal à l'unité que lorsque

$$\mu_x - \mu_2 + (1-x)\left(\frac{d\,\mu_x}{d\,x}\right)_{pT}$$

a pour limite zéro. Or, la figure 1, § 4, montre que, en général, il n'en est par ainsi. Au contraire, dans les phénomènes qui appartiennent à la loi de Henry, la valeur de cette fonction est très grande; seulement elle varie peu avec x. La courbe μ ressemble près de l'origine à une droite. On ne peut donc trouver dans les expériences, se rapportant à la loi de Henry, le moyen de déterminer le poids moléculaire.

Si nous posons

$$\frac{1}{MRT}\left(\frac{d^2\mu_x}{d\,x^2}\right)_{pT} = \alpha$$

l'intégrale de (1) devient

$$p = Cx\, e^{\alpha x}$$

$$\frac{dp}{dx} = Ce^{\alpha x}(1 + \alpha x)$$

$$\frac{d^2p}{dx^2} = C\, e^{\alpha x}\, \alpha\, (2 + \alpha x)$$

Dans les cas où des écarts de la loi de Henry ont été reconnus avec quelque certitude, l'écart est toujours en ce sens que $\frac{x}{p}$ augmente en même temps que la pression. Cela veut dire que α est de nouveau positif, comme dans les solutions de sels. Dans des solutions de NH_3 ceci ne se vérifie que pour de faibles pression, et il est tout à fait conforme à ma théorie moléculaire de présumer que pour les pressions très élevées $\left(\frac{d^2\mu}{dx^2}\right)_{pT}$ doive changer de signe.

C. L'influence de la température.

§ 14. Soit p la pression dans un espace, où deux phases d'un mélange se trouvent en présence; l'état liquide étant indiqué par x_1 et l'état de vapeur par x_2. En général x_1 et x_2 varieront avec la température, mais, au moyen d'une variation du volume, il sera toujours possible de ramener x_1 à sa valeur primitive. Supposons que dT représente la variation de température, on pourra prouver l'équation suivante:

$$\frac{T}{p}\left(\frac{dp}{dT}\right)_{x_1} - 1 = \frac{1}{MRT}\left(\frac{a_{x_1}}{V_{x_1}} + (x_2 - x_1)\left(\frac{d\,\frac{a_{x_1}}{V_x}}{dx}\right)_{pT}\right) \quad (1)$$

Cette équation n'est vraie que lorsque la seconde phase constitue l'état d'un gaz parfait. En voici la démonstration. Lorsque, dans une phase homogène, la température varie, on a: $V\,dp = \eta\, dT + d\,M_1\mu_1 + x\,d\,(M_2\,\mu_2 - M_1\,\mu_1)$ où η représente l'entropie moléculaire et $M_1\,\mu_1$ et $M_2\,\mu_2$ les potentiels moléculaires des deux substances. Si deux phases sont en

équilibre avant et après l'élévation de température, il existe la relation :

$$(V_2 - V_1)\,dp = (\eta_2 - \eta_1)\,dT + (x_2 - x_1)\,d\,(M_2\,\mu_2 - M_1\mu_1)$$

ou

$$(V_2 - V_1)\,dp = (\eta_2 - \eta_1)\,dT + (x_2 - x_1)\,d\left(\frac{d\,\psi}{d\,x_1}\right)_{p,T}$$

et comme

$$d\left(\frac{d\,\psi}{d\,x_1}\right)_{V,T} = \left(\frac{d^2\,\psi}{dx_1^2}\right)_{pT} dx_1 + \left(\frac{dV_1}{d\,x_1}\right)_{pT} dp - \left(\frac{d\,\eta_1}{d\,x_1}\right)_{pT} dT$$

il en résulte que

$$\left\{ V_2 - V_1 - (x_2 - x_1)\left(\frac{dV_1}{d\,x_1}\right)_{pT} \right\} \left(\frac{d\,p}{d\,T}\right)_{x_1} =$$

$$= \left\{ \eta_2 - \eta_1 - (x_2 - x_1)\left(\frac{d\,\eta_1}{d\,x_1}\right)_{pT} \right\}.$$

Cette équation, combinée avec la suivante

$$(\varepsilon_2 - \varepsilon_1) - T(\eta_2 - \eta_1) + p(V_2 - V_1) = (x_2 - x_1)\,\frac{d\{\varepsilon_1 - T\eta_1 + pV_1\}}{dx_1\,pT}$$

conduit à

$$\left\{ (V_2 - V_1) - (x_2 - x_1)\left(\frac{dV_1}{d\,x_1}\right)_{pT} \right\} \left\{ T\left(\frac{d\,p}{d\,T_x}\right) - p \right\} =$$

$$= (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) - (x_2 - x_1)\left(\frac{d\,\varepsilon_1}{d\,x_1}\right)_{pT}.$$

Or, si la deuxième phase est une phase gazeuse, on pourra négliger V_1 et $\left(\frac{d\,V_1}{d\,x_1}\right)_{pT}$ par rapport à V_2 et remplacer $(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)$ par $\frac{a_x}{V_x}$; l'équation (1) en sera le résultat.

S'il s'agit d'une matière simple, on obtiendra

$$\frac{T}{p}\,\frac{d\,p}{d\,T} - 1 = \frac{1}{MR\,T}\,\frac{a}{V} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

et l'intégrale de cette équation pourra s'exprimer comme il suit :

$$\log \frac{p}{MRT} = \frac{\mu}{MRT} - 1 \ldots\ldots\ldots\ldots (3)$$

Pour une solution saline, où $x_2 = 0$, la dissociation étant exclue, on aura

$$\frac{T}{p}\left(\frac{dp}{dT}\right)_x - \frac{T}{p_1}\frac{dp_1}{dT} = \frac{1}{MRT}\left(\frac{a_x}{V_x} - \frac{a_1}{V_1} - x\left(\frac{d\,\frac{a_x}{V_x}}{dx}\right)_{pT}\right) \ldots (4)$$

Pour les solutions gazeuses, qui permettent de poser $x_2 = 1$, nous obtiendrons

$$\frac{T}{p}\left(\frac{dp}{dT}\right)_x - \frac{T}{p_2}\frac{dp_2}{dT} = \frac{1}{MRT}\left\{\frac{a_x}{V_x} - \frac{a_2}{V_2} + (1-x)\left(\frac{d\,\frac{a_x}{V_x}}{dx}\right)_{pT}\right\} \ldots (5)$$

Les intégrales de ces équations ont été trouvées plus haut, pour les solutions salines :

$$\log \frac{p}{p_1} = \log(1-x) + \frac{1}{MRT}\left\{\mu_x - \mu_1 - x\left(\frac{d\,\mu_x}{dx}\right)_{pT}\right\}, \quad (6)$$

pour les solutions gazeuses

$$\log \frac{p}{p_2} = \log x + \frac{1}{MRT}\left\{\mu_x - \mu_2 + (1-x)\left(\frac{d\,\mu_x}{dx}\right)_{pT}\right\} . (7)$$

En intégrant les équations (4) et (5) dans la supposition que $\frac{a_x}{V_x}$ ne varie que peu sous l'influence de la température, on obtiendra :

$$\log \frac{p}{p_1} = f(x) - \frac{1}{MRT}\left\{\frac{a_x}{V_x} - \frac{a_1}{V_1} - x\left(\frac{d\,\frac{a_x}{V_x}}{dx}\right)_{pT}\right\} \ldots (8)$$

et

$$\log \frac{p}{p_2} = \varphi(x) - \frac{1}{MRT}\left\{\frac{a_x}{V_x} - \frac{a_2}{V_2} + (1-x)\left(\frac{d\,\frac{a_x}{V_x}}{dx}\right)_{pT}\right\} . (9)$$

Or, en comparant les formules (6) avec (8) et (7) avec (9) il peut naître la question :

Pourra-t-on poser, peut-être approximativement,

$$-\left\{\frac{a_x}{V_x}-\frac{a_1}{V_1}-x\left(\frac{d\frac{a_x}{V_x}}{dx}\right)_{pT}\right\}=\mu_x-\mu_1-x\left(\frac{d\mu_x}{dx}\right)_{pT}$$

et

$$-\left\{\frac{a_x}{V_x}-\frac{a_2}{V_2}+(1-x)\left(\frac{d\frac{a_x}{V_x}}{dx}\right)_{pT}\right\}=\mu_x-\mu+(1-x)\left(\frac{d\mu_x}{dx}\right)_{pT}?$$

On reconnaît facilement que ces égalités n'existent pas, car, même si l'on néglige le produit pV, la différence de μ_x et de $-\frac{\alpha_x}{V_x}$ est égale à $-MRT\log(V_x-b_x)$ et par conséquent la différence des fonctions en question s'exprime par

$$\frac{x^2}{1.2}\,MRT\,\frac{d^2\log(V_x-b_x)}{dx^2{}_{pT}}\,.$$

On pourrait donc écrire l'équation (6) comme il suit:

$$\log\frac{p}{p_1}=\log(1-x)+\frac{x^2}{2}\,\frac{d^2\log(V_x-b_x)}{dx^2{}_{pT}}-$$

$$-\frac{1}{MRT}\left\{\frac{\alpha_x}{V_x}-\frac{\alpha_1}{V^1}-x\left(\frac{d\frac{\alpha_x}{V_x}}{dx}\right)_{pT}\right\}.$$

Le facteur

$$\frac{\alpha_x}{V_x}-\frac{\alpha_1}{V_1}-x\left(\frac{d\frac{\alpha_x}{V_x}}{dx}\right)_{pT}$$

du dernier terme a une signification bien simple. Si W_x représente la chaleur dégagée dans la mixtion de $1-x$ molécules de la première substance avec x molécules de la seconde on a

$$-\left(\frac{\alpha_x}{V_x}-\frac{\alpha_1}{V_1}-x\,\frac{d\frac{\alpha_x}{V_x}}{dx_{pT}}\right)=x^2\,\frac{d\frac{W^x}{x}}{dx}\ ^{1)}$$

---

[1]) Kirchhoff, *Gesammelte Abhandlungen*, pages 485 et suivantes.

De plus, d'après une formule de Thomsen on a:

$$\frac{W_x}{x} = \frac{A(1-x)}{1-x+rx} \text{ et } \frac{d\frac{W_x}{x}}{dx} = -\frac{Ar}{(1-x+rx)^2}$$

Pour les solutions salines non dissociées on obtient:

$$p = p_1 (1-x) e^N$$

où

$$N = \frac{x^2}{2} \frac{d^2 \log (V_x - b)}{dx^2} - x^2 \frac{Ar}{MRT(1-x+rx)^2}.$$

Or, il est probable que

$$\frac{1}{2} \frac{d^2 (\log V_x - b_x)}{dx^2}$$

n'a qu'une faible valeur et peut être négligée par rapport à

$$\frac{Ar}{MRT(1-x+rx)^2}.$$

On ne peut pas le démontrer rigoureusement parce que, à l'état liquide, b doit dépendre de V, tandis que j'ai dû les traiter comme indépendants entre eux.

Malgré cela et quoique aussi la formule de Thomsen ne soit qu'une approximation, j'ai cru pouvoir l'indiquer parce que la remarque pourra peut-être élucider par quelle cause le facteur α diminue presque toujours lorsque x augmente. La valeur de α ne pourrait être constante que dans le cas où, dans la formule de Thomsen, r serait $= 1$.

Dans ce travail mon but a été spécialement de démontrer qu'on ne peut pas sans erreur négliger dans les solutions l'action du dissolvant sur la matière dissoute, ce qui pourtant se fait ordinairement. Les écarts que présentent les abaissements de la pression ne doivent par être attribués aux actions que le sel exerce sur le sel, mais à celles du dissolvant sur le sel.

LA FORMULE DE LA DISSOCIATION ÉLECTROLYTIQUE

PAR

J. D. VAN DER WAALS.

Dans mon travail précédent „sur la valeur de la pression de solutions de sels et d'acides", je me suis occupé à montrer que les observations ne s'accordent pas avec l'hypothèse de la dissociation électrolytique, à moins qu'on n'admette en même temps que le dissolvant exerce une forte action sur le corps dissous et réciproquement. Cette action se traduit dans la formule pour la pression du dissolvant par un facteur que j'ai représentée par $e^{-\alpha x^2}$. Ce n'est que d'une manière approximative que α pouvait être considéré comme constant, et pour une ou deux solutions j'en ai communiqué la valeur. J'ai tenté, depuis, de déterminer la valeur de α pour un plus grand nombre de solutions et chez plusieurs d'entre elles j'ai obtenu des valeurs fort élevées. Pour le moment je n'ai pas l'intention de les communiquer; cependant je veux faire une remarque au sujet de l'autre influence qui détermine la pression, savoir, celle de la dissociation. En admettant que la formule $y^2 = C(x - y)$ est suffisamment exacte, j'avais cherché pour chaque solution la valeur de C pour laquelle α variait le moins. Or il arrivait souvent que, pour plusieurs raisons, je ne pouvais considérer la valeur de α, ainsi trouvée, comme la plus probable. La valeur que j'avais choisie comme telle montrait alors naturellement la propriété qu'en l'employant pour calculer la valeur correspondante de

y dans chaque degré de concentration, la formule $y^2 = C(x-y)$ ne se trouvait pas exactement verifiée. En effet, d'après cette formule les valeurs y et x doivent croître en même temps, et il se trouva souvent que, pour certaine valuer de x, y devint maximum. Comme cette propriété montre quelque analogie avec la conductibilité électrolytique qui accuse également un maximum pour certaine valeur de x, j'ai jugé que le maximum trouvé de y n'était pas accidentel, mais devait au contraire m'induire à examiner la dissociation plus exactement que je ne l'ai fait dans mon travail précédent.

§ 1. En ne nous occupant que du cas, où la molécule saline s'est désagrégée en deux ions seulement, nous aurons dans cette solution $1 - x$ molécules d'eau, $x - y$ molécules salines non-dédoublées, y molécules du premier ion et également y molécules du second, ce qui fait en tout: $1 + y$ molécules. Pour une phase homogène on a l'équation suivante :

$$p = \frac{MRT(1+y)}{V-b} - \frac{a}{V^2}.$$

Dans cette formule V représente le volume du mélange désagrégé en ions, c'est-à-dire le volume des $1 + y$ molécules.

De même, b est le volume moléculaire, à peu près $b_1\ (1-x) + b_2\ (x-y) + b_3\ y + b_4\ y$, si l'on désigne par b_1 le volume de la molécule d'eau, par b_3 et b_4 ceux des deux ions. Lorsque le volume de la molécule du sel peut être égalé à la somme des volumes des ions, on peut poser:

$$\frac{db}{dy} = b_3 + b_4 - b_2 = 0.$$

Nous nous servirons de cette propriété comme approximation. [1])

---

[1]) Dans la note annexée à ce mémoire nous délivrerons le calcul de cette condition restrictive.

La valeur a prend la forme compliquée que voici:

$$a = a_{11}(1-x)^2 + a_{22}(x-y)^2 + a_{33}y^2 + a_{44}y^2 + 2a_{12}(1-x)(x-y) + 2a_{13}(1-x)y + 2a_{14}(1-x)y + 2a_{23}(x-y)y + 2a_{24}(x-y)y + 2a_{34}y^2$$

et

$$\frac{1}{2}\frac{da}{dy} = (1-x)(a_{13}+a_{14}-a_{12}) + (x-y)(a_{23}+a_{24}-a_{22}) + y(a_{33}+a_{44}+2a_{34}-a_{23}-a_{24}).$$

Dans cette dernière équation le facteur de $(1-x)$ représente la quantité dont l'attraction, qu'une molécule d'eau exerce sur les deux ions isolés, surpasse celle qu'éprouve une molécule de sel non dissocié, — le facteur de $x-y$ désigne cet excès par rapport a une molécule de sel vis-à-vis les deux ions d'un côté et le sel de l'autre, tandis que le facteur de y exprime de combien l'attraction des deux ions entre eux est supérieure à celle qu'ils subissent de la part du sel.

Sommes-nous en droit d'admettre approximativement aussi $\frac{da}{dy} = 0$? Dans ce qui suit, j'espère montrer que la réponse à cette question doit être négative.

§ 2. Comme la condition de l'équilibre s'exprime par $\left(\frac{d\psi}{dy}\right)_{XTV} = 0$, il nous faudra déterminer la valeur ψ. [1]) En général, elle devra être de la forme:

$$\psi = -\int p\,dV + \varphi(x, y),$$

ou

$$\psi = -MRT(1+y)\log(V-b) - \frac{a}{V} + \varphi(x, y)$$

dans lesquelles il faudra encore déterminer $\varphi(x, y)$. Soient E_1, E_2, E_3 et E_4 l'énergie potentielle que possède chacune des

---

[1]) Voir § 4 de la „Théorie moléculaire" etc. *Arch. Néerl.*, T. XXIV, ou *Zeitschrift für phys. Chemie*, V, 2.

quatre espèces de molécules à l'état isolé dans un volume infiniment grand, et de même

$$\int C_1 d\,T, \int C_2 d\,T, \int C_3\, d\,T \text{ et} \int C_4\, d\,T$$

l'énergie kinétique dans les mêmes conditions. Soit, de plus, la valeur limite de l'entropie des $1 - x$ molécules d'eau, après mixtion, à volume très étendu:

$$(1 - x)\left\{MR \log \frac{V}{1 - x} + H_1 + \int \frac{C_1\, d\,T}{T}\right\}$$

et celle de l'entropie des $x - y$ molecules de sel

$$(x - y)\, MR \left\{\log \frac{V}{x - y} + H_2 + \int \frac{C_2\, d\,T}{T}\right\} \text{ etc.}$$

Nous aurons

$$\begin{aligned}\psi(x, y) = MRT\{&(1-x)\log(1-x)+(x-y)\log(x-y)+2\,y\log y\}\\ &+(1-x)\left\{E_1 + \int C\,d\,T - \left(H_1 + \int C_1 \frac{d\,T}{T}\right) T\right\}\\ &+(x-y)\left\{E_1 + \int C_2 d\,T - \left(H_2 + \int C_2 \frac{d\,T}{T}\right) T\right\}\\ &+y\left\{E_3 + \int C_3 d\,T - \left(H_3 + \int C_3 \frac{d\,T}{T}\right) T\right\}\\ &+y\left\{E_4 + \int C_4\, d\,T - \left(H_4 + \int C_4 \frac{d\,T}{T}\right) T\right\}.\end{aligned}$$

En posant

$$\mu_{xy} = p\,V - MRT(1 + y)\log \frac{V - b}{1 + y} - \frac{a}{b}$$

nous aurons

$$\begin{aligned}\left(\frac{d\,\psi}{d\,y}\right)_{XVT} = 0 = \left(\frac{d\,\mu_{xy}}{d\,y}\right)_{XpT} &+ MRT \log \frac{y^2}{(x - y)(1 + y)} +\\ &+ (E_3 + E_4 - E_2) + \int (C_3 + C_4 - C_2)\, d\,T -\\ &- T\{(H_4 + H_3 - H_2) + \int (C_3 + C_4 - C_2) \frac{d\,T}{T} \quad \ldots\ldots (1)\end{aligned}$$

La substitution de

$$\left(\frac{d\mu_{xy}}{dy}\right)_{XpT} = -MRT \log \frac{V-b}{1+y} + MRT +$$
$$+ MRT \frac{1+y}{V-b} \frac{db}{dy} - \frac{1}{V} \frac{da}{dy}$$

dans l'équation (1) donnera

$$\log \frac{y_2}{(x-y)(V-b)} = \frac{H_3 + H_4 - H_2 - MR + \int (C_3 + C_4 - C_2) \frac{dT}{T}}{MR} -$$
$$- \frac{(E_3 + E_4 - E_2) + \int (C_3 + C_4 - C_2) dT - \frac{MRT(1+y)}{V-b} \frac{db}{dy} - \frac{1}{V} \frac{da}{dy}}{MRT} \quad (3)$$

A température constante le second membre de cette équation est constant, si nous supposons a et b invariables par rapport à y et c'est ainsi que nous trouvons l'équation que j'ai employée dans mon travail précédent et que M. Ostwald a été le premier à déduire.

§ 3. La supposition $\frac{db}{dy} = 0$, $\frac{da}{dy} = 0$ fait évanouir dans l'équation presque tout ce qui rapporte au dissolvant. Ce n'est que le facteur $(V - b)$ qui en laisse des traces. Or, à l'état d'extrême dilution il nous sera permis de le remplacer par une constante, c'est à dire le volume intermoléculaire du dissolvant. Toutefois, l'influence d'une autre valeur de cette constante lorsque, par exemple, le sel se trouve en solution, non pas dans l'eau, mais dans un autre liquide, peut bien élever ou abaisser le degré de dissociation, mais ne saurait rendre aucun compte du fait, que la dissociation dans un autre médium doit être regardée comme à peu près nulle. C'est là un premier fait qui me conduisit à conclure que, si le dissolvant exerce une action aussi considérable, il serait absurde d'éloigner de l'équation (3) le seul terme, qui puisse rendre compte de l'action spécifique du dissolvant.

Considérons d'abord une solution extrêmement faible, nous aurons :

$$\frac{da}{dy} = 2\,(a_{13} + a_{14} - a_{12})$$

$$\left.\begin{aligned} &\log \frac{y_2}{(x-y)\,(V-b)} \\ &= K - \frac{(E_3+E_4-E_2)+\int(C_3+C_4-C_2)\,dT - 2\frac{a_{13}+a_{14}-a_{12}}{V}}{MRT} \end{aligned}\right\} \quad (3)$$

où K se rapporte aux molécules du sel et aux ions, mais est inpendant du dissolvant, de même que $(E_3 + E_4 - E_2) + \int(C_3 + C_4 - C_2)\,dT$.

Cette dernière quantité représente la perte d'énergie qui a lieu, lorsque les deux ions se réunissent pour former une molécule dans un dissolvant qui n'exerce aucune attraction ni sur les ions ni sur le sel, par exemple, dans le vide, ou dans un dissolvant qui agit sur les deux ions avec la même intensité que sur le sel. Le numérateur du dernier terme de l'équation (3) représente la perte d'énergie dans un médium exerçant sur les ions les attractions spécifiques a_{13} et a_{14} et celle a_{12} sur le sel Il mesure la chaleur dégagée lorsque les ions se combinent en sel et représente par conséquent la même valeur qui a été déterminée par M. Arrhenius (Zeitschrift für physikalische Chemie T.IV. pp. 105 et 106). Quoique j'aie des objections à faire sur quelques détails de son calcul, elles ne portent nullement sur le résultat principal, et nous pourrons admettre comme tout à fait sûr : 1° que la quantité de chaleur dégagée est remarquablement faible, 2° qu'elle est aussi souvent négative que positive. Pour expliquer ce dernier fait qui pourrait effectivement ébranler toute confiance dans la théorie de la dissociation électrolytique, M. Arrhenius rappelle que la dissociation de deux molécules de O_3 en trois moléculés de O_2 produit un dégagement de chaleur. Or, ceci n'a rien d'étonnant et n'explique pas que la combinaison d'un atome Cl avec un atome H, deux

substances électriquement aussi contraires, causerait une perte de chaleur. Dans ce dernier cas la combinaison n'est accompagnée d'aucune désagrégation, comme dans celui de la transformation de O_3 en O_2. D'après mon opinion il faut dès l'abord accorder une valeur très élevée à $E_3 + E_4 - E_2$, mais alors aussi à $2\frac{(a_{13} + a_{14} - a_{12})}{V}$. C'est cette conséquence qui, à mon avis, constitue une deuxième raison pour conclure que $\frac{da}{dy}$ n'est pas nul. Lorsque la chaleur dégagée se trouve être nulle, alors $(E_3 + E_4 - E_2) = \frac{2\,(a_{13} + a_{14} - a_{12})}{V}$; est-elle négative, c'est que $\frac{da}{dy}\frac{1}{V} > (E_3 + E_4 - E_2)$, est-elle positive, c'est la dernière quantité qui l'emporte.

D'où nous concluons, que l'eau attire plus fortement l'atome K et l'atome Cl — soit conjointement, soit l'un des deux — qu'elle n'attire la molécule saline; en d'autres termes, que la molécule saline, dédoublée en ions a perdu, dans le medium eau, beaucoup plus d'énergie potentielle, qu'elle n'en perdrait avant le dédoublement. Or, que l'attraction, exercée par l'eau sur K, sur Na ou sur SO_4 doit être évaluée si haut n'a certes rien qui doive surprendre, ni aussi cette autre conséquence de notre raisonnement, savoir que dans un autre medium, par exemple l'alcohol, cette action peut être sensiblement plus faible. Il serait possible qu'une forte attraction fût l'effet d'un état électrique; d'ailleurs il n'existe aucune raison qui permette de supposer que l'attraction moléculaire, ordinairement observée, agisse de manière, que $a_{13} + a_{14}$ soit égal à a_{12}.

§ 4. Appliquons l'équation (3) à deux solutions d'un même sel au même degré de concentration, et posons $y^2 = C(x - y)$.

On aura

$$\log \frac{C'}{C}\,\frac{V-b}{V'-b'} = 2\,\frac{\frac{1}{V'}\left(a'_{13} + a'_{14} - a'_{12}\right) - \frac{1}{V}\left(a_{13} + a_{14} - a_{12}\right)}{MRT} \quad \ldots . (4)$$

Lorsque la valeur $\frac{a_{13} + a_{14} - a_{12}}{V}$ est grande, celle de $\frac{a'_{13} + a'_{14} - a'_{12}}{V'}$ petite, C' constituera une partie de C tellement faible, que la dissociation ne pourra plus être constatée. Dans le vide on aura

$$\frac{a'_{13} + a'_{14} - a'_{12}}{V'} = 0.$$

D'où il suit que les matières, qui se dissocient en présence de l'eau, ne le seront pas nécessairement lorsqu'elles se trouvent abondonnées à elles mêmes, dans le vide, comme par ex. *Cl H.*

§ 5. L'équation (3) ne s'applique à la dissociation electrolytique que dans le cas d'extrême dilution. Elle représente, quoique avec une autre signification du paramètre, la formule ordinaire de la dissociation qui ne conduit pas à un maximum de y. Il nous faut employer la forme entière de $\frac{d\psi}{dy}$, savoir :

$$\log \frac{y^2}{(x-y)(V-b)} = K + \frac{1}{MRT}\frac{1}{V}\frac{da}{dy}$$

si nous voulons rendre compte de la marche réelle de la dissociation. S'il était permis de négliger la variation de V et b, produite par celle de x, il serait facile de trouver la valeur de x, correspondant à un maximum de y, savoir :

$$\frac{1}{x-y} = -\frac{1}{MRTV}\frac{d^2 a}{dz\,dy}$$

$$= 2\,\frac{(a_{13}+a_{14}-a_{12})-(a_{23}+a_{24}-a_{22})}{MRTV}.$$

Si l'on suppose que le maximum de y coïncide à peu près avec le maximum de conductibitité électrique, savoir $x = 0{,}08$ pour SO_4H_2 et si l'on évalue à environ 0,4 la valeur de $\frac{y}{x}$ on obtiendrait la valeur très élevée :

$$2\,\frac{a_{13}+a_{14}-a_{12}}{MRTV} = 30 + 2\,\frac{a_{23}+a_{24}-a_{22}}{MRTV}$$

donc, puisque très probablement $a_{23} + a_{24} - a_{22}$ est positif,

$$2\,\frac{a_{13}+a_{14}-a_{12}}{MRTV} > 30.$$

Or, certainement on ne peut pas supposer nulles les valeurs $\left(\frac{dV}{dx}\right)_{pT}$ et $\frac{db}{dx}$. Elles représentent les modifications du volume extérieur et du volume moléculaire qui résultent de la substitution de la molécule du sel à la molécule d'eau. Il ne serait pas impossible d'exprimer avec une approximation suffisante l'influence de ces quantités sur la valeur de $\frac{2}{V}\left(a_{13}+ + a_{14}-a_{12}\right)$. En effet, les mesures de la densité permettraient de déterminer $\left(\frac{dV}{dx}\right)_p$ pour chaque degré de concentration.

Pour le moment, je m'abstiens de ce calcul.

NOTE.

Dans l'équation (2) j'ai, jusqu'ici, supprimé le terme $\frac{db}{dy}$, parce que j'estime probable que 2 atomes se combinant en une molécule ne produisent qu'un changement de volume négligeable et que, à l'état liquide, la contraction du volume ne résulte pas d'une réduction du volume des molécules, mais d'un acroissement de la pression due à l'attraction moléculaire. On pourrait ne pas admettre cette vue, et en tout cas il vaut mieux de ne pas supprimer à priori la valeur de $\frac{db}{dy}$.

En la conservant dans la formule (.), la chaleur dégagée dans la combinaison des ions devient:

$$W = \left(E_3 + E_4 - E_2 \right) + \int \left(C_3 + C_4 - C_2 \right) d\,T + \frac{MRT}{V-b}\left(1+y\right)\frac{db}{dy} - \frac{1}{V}\frac{da}{dy}$$

et comme on a

$$\frac{MRT}{V-b} = p + \frac{a}{V_2}$$

on peut, en négligeant la pression extérieure, la remplacer par la suivante:

$$W = \left(E_3 + E_4 - E^2 \right) + \int \left(C_3 + C_4 - C_2 \right) d\,T + \frac{1}{V}\left(\frac{db}{dy}\frac{a}{V} - \frac{1}{V}\frac{da}{dy}\right).$$

Dans le cas d'une dissolution extrêmement étendue on pourra écrire:

$$W = \left(E_3 + E_4 - E_2 \right) + \int \left(C_3 + C_4 - C_2 \right) d\,T - \frac{b_3 + b_4 - b_2}{V}\frac{a_{11}}{V} - 2\frac{a_{13} + a_{14} - a_{12}}{V}.$$

Si l'on admet comme évident que le dédoublement de la molécule de sel en ions doit nécessairement diminuer le volume moléculaire et que par conséquent $b_3 + b_4 - b_2$ est négatif, on pourrait même rechercher si les phénomènes de la dissociation peuvent être expliqués d'une manière rationnelle si l'on suppose $a_{13} + a_{14} = a_{12}$ ou $\frac{da}{dy} = 0$.

Dans ce cas la chaleur dégagée serait exprimée par l'équation :

$$W = (E_{13} + E_{14} - E_{12}) + \int (C_3 + C_4 - C_2)\,dT - \frac{b_2 + b_3 - b_4}{V}\frac{a_{11}}{V}.$$

Comme $\frac{a_1}{V_1}$ a une valeur élevée pour l'eau, cette équation permettrait d'expliquer la forte dissociation dans l'eau, tant que $b_2 - b_3 - b_4$ n'est par négligeable par rapport au volume extérieur. Elle ferait voir aussi comment W a pu être trouvé négatif quoique j'aie supposé à $E_3 + E_4 - E_2$ une valeur considérable. Jusqu'ici j'incline à croire, que la première manière de voir, selon laquelle $\frac{da}{dy}$ a une valuer élevée et $\frac{db}{dy}$ est insensible, est plus conforme à la vérité. Une comparaison avec la marche de la conductibilité électrique pourra, j'espère, élucider cette question.

SUR LA

SOLUBILITÉ DE CRISTAUX MIXTES,

SPÉCIALEMENT DE DEUX CORPS ISOMORPHES.

PAR

H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM.

I. Nature de l'équilibre entre deux corps isomorphes et leur dissolution.

L'étude suivante a pour but de donner un aperçu général des lois qui régissent la solubilité de cristaux mixtes de deux corps isomorphes. Le point de départ de cette étude se trouve dans les théorèmes généraux de M. Willard Gibbs sur les états d'équilibre d'un système composé de plusieurs phases.

Suivant cet auteur, n matières, quand elles se présentent en $(n+2)$ phases, ne peuvent coexister en équilibre qu'à une seule température et sous une seule pression. En présence de $(n+1)$ phases, l'équilibre peut se produire à une suite de températures et est complètement déterminé pour chacune de celles-ci. S'il se présente moins de $(n+1)$ phases, l'équilibre sera de moins en moins déterminé, d'un degré pour chaque phase disparue.

Depuis 1886 [1]), j'ai montré pour une série de systèmes composés de deux matières, et plus tard M. Stortenbeker [2]) l'a fait pour les systèmes formés de chlore et d'iode, combien ces théorèmes de M. Gibbs sont un guide important pour l'étude, aussi bien qu'un utile secours pour l'exposition des faits. Je

---

[1]) *Zeitschr. f. physik. Chemie*, T. 2, 449, 1888, 4, 31, 1889 et 5, 198, 1891.
[2]) » » T. 3, 11, 1889.

les ai pris pour base d'une classification des équilibres chimiques hétérogènes, classification qui nous permet d'embrasser ce vaste domaine et nous fournit de précieux points d'appui pour des recherches ultérieures. [1])

Il s'agissait maintenant, en premier lieu, d'étendre ces vues nouvelles au domaine à peu près inexploré des phénomènes d'équilibre de *trois* matières différentes. Parmi ces phénomènes, la catégorie des équilibres entre deux sels et l'eau est assurément l'une des plus nombreuses. D'après la règle de M. Gibbs, l'équilibre à une température donnée sera absolument déterminé s'il y a coexistence de *quatre* phases. Un pareil cas se réalise lorsque les deux sels se trouvent en excès, à l'état solide, en présence de dissolution et de vapeur. Ce cas est en même temps un des plus simples, parce que, la phase de vapeur ne contenant qu'une des trois matières, on n'a besoin, pour complètement définir l'équilibre, que de connaître la concentration de la vapeur et celle de chacun des deux sels dans la dissolution. Pour chaque température, ces trois valeurs devront donc être exactement déterminées.

Jusqu'ici, toutefois, on ne possède pas de déterminations de la solubilité de deux sels faites à des températures assez élevées pour que la tension de la vapeur surpassât la pression de l'atmosphère et que la détermination pût avoir lieu sous la seule pression de la vapeur elle-même. Les expériences connues ont généralement été exécutées à la température ordinaire et sous la pression atmosphérique. La solution saturée n'est alors plus en équilibre avec la vapeur seule, mais avec un peu de vapeur mêlé à beaucoup d'air. Cependant, la solubilité de l'air étant très faible, on peut le considérer comme une matière indifférente, dont l'influence sur la solubilité des deux sels est négligeable; le mélange de vapeur et d'air sera alors regardé simplement comme le milieu servant à établir une pression extérieure sur les trois phases: solution et deux sels.

---

[1]) Voir aussi: Riecke, *Zeitschr. f. physik. Chem.* T. 6, 411, 1890 et T. 7, 115, 1891.

D'après les théorèmes de Gibbs, la composition de la solution saturée, en cas d'équilibre entre trois phases, ne sera plus constante à une température déterminée, mais dépendra de la pression. Cependant, sous une pression connue (et par conséquent aussi sous la pression atmosphérique), la composition de la solution redevient déterminée; en pratique, la différence entre cette composition et celle qu'on obtiendrait sous la tension moins grande, propre à la vapeur, sera nulle.

Résumons maintenant ce que l'expérience nous a appris sur la solubilité des mélanges de deux sels:

I. Il y a un grand nombre de couples de sels qui, à une température déterminée et sous la pression de l'atmosphère, donnent, en présence d'un excès des deux sels, une solution parfaitement déterminée;

II. Deux sels qui peuvent former un sel double, ou qui sont isomorphes, ne fournissent pas de solution déterminée.

Dans le premier cas, les couples de sels confirment donc le théorème de Gibbs; dans le second, ils semblent être en contradiction avec lui. Pourtant, cette contradiction a déjà été écartée, pour les couples de sels formant un sel double, par mes recherches [1]) sur l'astrakanite [$Na_2\ Mg\ (SO_4)_2\ .\ 4\ H_2O$]. Il en résulte que des couples de sels qui constituent un sel double peuvent, à une température constante, donner une série de dissolutions tant que le sel double est *seul* déposé au fond du vase, et cela parce que ce sel ne représente en réalité qu'une phase unique; la dissolution devient au contraire complètement déterminée aussitôt que, à côté du sel double, l'un ou l'autre des deux éléments (éventuellement un autre sel double) se trouve en excès à l'état solide; la dissolution reste alors indépendante de la grandeur de cet excès. Tout ceci est en parfait accord avec le théorème de Gibbs et a été confirmé par les recherches postérieures de MM. Meyerhoffer, Vriens

---

[1]) *Zeitschr. f. physik. Chem.*, 2, 513, 1888, et *Rec. trav. chim.* 6, 333, 1887.

et Trevor [1]). En revanche, les études de M. Rüdorff ont indubitablement démontré qu'avec deux sels isomorphes la composition de la dissolution résultante n'est *pas* déterminée, même quand il y a un excès des deux sels solides. Chaque nouvelle addition à l'excès d'un des deux sels expulse une partie de l'autre sel de la dissolution. A la vérité, M. Rüdorff exprime ce fait d'une façon un peu singulière [2]), en disant qu'on ne peut obtenir de solution saturée de ces sels; dans un autre endroit [3]), il émet l'idée que ces solutions sont le siège d'un équilibre labile. Rien, dans ses expériences, ne me semble motiver une telle opinion; tout ce qu'elles indiquent (spécialement les déterminations pour le couple salin $K_2\ SO_4$ et $Am_2\ SO_4$) c'est que la composition de la solution varie continuellement avec la masse de l'excès de l'un ou de l'autre sel. Quant à la nature de cette relation, M. Rüdorff ne s'en est nullement préoccupé; il reconnaît bien que, dans la lutte pour l'entrée en dissolution, la masse des sels individuels joue un rôle; [4]) mais il n'a constaté pour aucun cas dans quelles proportions se trouvaient les corps solides formant le dépôt, ni s'ils y existaient séparés ou sous forme de cristaux mixtes.

Cette lacune de ses recherches nous reporte au point de vue sous lequel les dissolutions ont été considérées jusque vers 1885: on se bornait alors à demander quelles étaient les substances contenues dans la dissolution, sans s'occuper de l'état où, après la saturation, elles se trouvaient *à côté* de cette dissolution. [5])

---

[1]) *Zeitschr. f. physik. Chem.*, 5, 97, 1890; 7, 194 et 468, 1891. Sous peu, M. Schreinemaker donnera une nouvelle confirmation, relative au sel double de KJ et $Pb\ J_2$.

[2]) *Ann. Pogg.*, 148, 460 et *Berl. Sitzungsber.*, 1885, I, 356.

[3]) *Ann. Pogg.*, 148, 475.

[4]) *Berl. Sitzungsber.*, 1885 I, 369.

[5]) Ce n'est que depuis 1885 qu'on a commencé à reconnaître le principe qu'il peut seulement être question de saturation d'une solution par rapport à un corps déterminé. Bien que, avant 1885, il ne manquât pas d'indices à ce sujet, plusieurs causes (voyez *Recueil trav. Chim.*, 8, 31 et suiv., 1889) avaient empêché que le principe ne fut admis et appliqué. M. Ostwald,

D'autre part, les cristallographes avaient obtenu et analysé des séries entières de cristaux mixtes de deux sels isomorphes, sans faire toutefois suffisamment attention à la composition de la dissolution dans laquelle les cristaux mixtes s'étaient formés. C'est ainsi que Rammelsberg [1]), à qui nous devons la plupart des recherches à ce sujet, donne bien la composition initiale de la dissolution et suit les changements dans la composition des cristaux mixtes qui se déposent successivement; mais, quant au changement simultané de la dissolution, aucune indication ne nous est fournie. Aussi, essaye-t-on de résumer les résultats des recherches de Rammelsberg, von Hauer, Groth, Topsoë, Fock, Wyrouboff e. a., on arrive à la conclusion qu'en cette matière presque rien n'est solidement établi.

Pour quelques couples salins, on paraît pouvoir obtenir des cristaux mixtes offrant entre leurs éléments toutes les proportions possibles, depuis 100 % de l'un ou de l'autre; différents auteurs, cependant, sont d'opinion que certain termes de cette série se forment de préférence, spécialement ceux qui présentent des rapports moléculaires simples; d'un autre côté, M. Fock [2]) croit avoir constaté, chez quelques couples salins, la tendance à former des cristaux mixtes dont la composition n'oscille qu'entre d'étroites limites autour de celle d'un sel double.

En ce qui concerne le rapport entre la composition des cristaux mixtes et celle de la solution, on trouve indiqué, à l'occasion, que des cristaux mixtes déterminés se déposent dans des dissolutions de composition déterminée; ailleurs, toutefois, l'existence d'un rapport fixe entre les deux compositions est

---

en divers endroits de son Traité (1885), en a nettement proclamé la généralité et en a tiré les conséquences pour des cas particuliers. Depuis la même époque, il est ressorti, comme conséquence nécessaire des variations de l'équilibre d'un système avec le nombre et la nature des phases qui le composent, des recherches thermodynamiques et expérimentales de M. van der Waals, de M. Le Chatelier et de moi-même.

[1]) *Ann. Pogg.*, 91, 321.

[2]) *Einleitung in die chem. Krystallographie*, Leipzig, 1888, p. 81.

mise en doute, et M. Fock [1]), notamment, soutient que la composition des cristaux mixtes dépend essentiellement de la vitesse de leur formation. Il croit même qu'en cas de cristallisation infiniment lente les substances isomorphes ne donneraient plus du tout naissance à des cristaux mixtes. [2]) On s'expliquerait mal que tous ces résultats pussent être vrais simultanément, et il me semble que l'effroyable confusion et l'obscurité, qui ont régné jusqu'ici dans ces questions, se laissent très facilement ramener, pour une partie (sinon en totalité), à leurs causes. Si le résultat d'une immense quantité de travail a été si pauvre, la raison en est, d'abord, qu'on a examiné très superficiellement une centaine de cas, au lieu d'en soumettre un petit nombre à une étude minutieuse. En second lieu, on a généralement très peu tenu compte des retards qui peuvent se produire dans l'établissement de l'équilibre. Il est à prévoir que, lors de la formation de cristaux mixtes, l'établissement de l'équilibre définitif dans la dissolution peut exiger un temps considérable, parce que les phénomènes de sursaturation seront ici encore plus fréquents que chez les sels simples et parce que la conversion de cristaux mixtes déjà formés en d'autres d'une composition différente s'opérera en tout cas avec beaucoup de lenteur; lors de la cristallisation ou de la dissolution de quantités notables des sels solides, il sera donc difficile d'obtenir des cristaux mixtes homogènes, sinon après un temps très long. [3])

Néanmoins, la cause principale de la confusion se trouve, selon moi, dans le manque d'un fil conducteur théorique, qui eût permis aux expérimentateurs de séparer les résultats vraisemblables des résultats problématiques, puis d'examiner ces

---

[1]) *l.c.*, page 74.

[2]) *l.c.*, page 72.

[3]) A cause de cette circonstance, on n'a pas non plus la certitude que, dans les recherches de M. Rüdorff sur l'élimination d'un des sels par un excès de l'autre, les compositions observées de la dissolution représentaient en effet des équilibres stables.

derniers plus exactement, pour contrôler la théorie ou pour découvrir les causes accessoires perturbatrices.

C'est à M. Duhem que nous devons la première tentative d'expliquer les phénomènes que présente la dissolution de deux sels isomorphes. Dans son livre „*Le potentiel thermodynamique, et ses applications*" (1886), il applique aux dissolutions de deux matières la théorie du potentiel, qui s'appuie sur la base solide de la thermodynamique. Par une voie spéciale, il arrive au même résultat que nous avons déduit ci-dessus des règles de Gibbs, à savoir, qu'à une température et une pression constantes deux matières, de chacune desquelles un excès est mis en contact avec un dissolvant, donneront en général une solution de composition parfaitement déterminée. Ensuite, toutefois, il montre que dans un cas particulier cette détermination peut cesser d'exister. Ce cas se présenterait si 1°. les potentiels de quantités moléculaires des deux sels étaient égaux, 2°. le potentiel de la dissolution ne variait pas par la substitution d'une molécule d'une matière à une molécule de l'autre, 3°. chacune des deux matières s'unissait, dans la dissolution, à un même nombre de molécules du dissolvant.

M. le professeur Lorentz m'a fait observer qu'on peut supprimer la troisième condition sans que l'argumentation de M. Duhem en soit affaiblie. Il suffirait donc que les deux premières conditions fussent remplies, pour que la solution saturée de deux matières n'eût plus une composition déterminée; au contraire, une série infinie de solutions saturées serait possible, parce que la dissolution d'une molécule de l'une des deux matières et l'élimination d'une molécule de l'autre ne changeraient ni le potentiel de l'ensemble des matières solides, ni celui de la solution, et parce que toute transformation est possible, tant qu'elle n'affecte pas le potentiel du système entier.

Ainsi, nous aurions dans les conditions 1° et 2° celles d'un équilibre indifférent entre les matières solides et la solution.

De la première condition, on peut encore inférer l'égalité des volumes moléculaires, des chaleurs moléculaires, des coefficients de dilatation et de compression des matières solides ; de la seconde condition, on peut conclure la même égalité pour des solutions ayant une égale teneur en molécules des deux matières.

Or, M. Duhem était d'opinion que les égalités en question se rencontrent, au moins „très sensiblement" (*l.c.*, p. 164), chez les matières isomorphes, à l'état solide. Il conclut donc que l'égalité des potentiels est la condition de l'isomorphisme, et que les matières isomorphes seules peuvent fournir des dissolutions indéterminées, telles qu'en a trouvées M. Rüdorff. Quant à la composition que la solution pourra atteindre, elle dépendra, selon lui, „d'une foule de circonstances accidentelles" (*l.c.* p. 157). Du reste, les matières isomorphes ne pourront pas toutes donner de pareilles séries infinies de solutions, parce que l'isomorphisme à l'état solide n'est pas, chez toutes, accompagné de l'isomorphisme à l'état dissous, comme le veut la seconde condition.

Malheureusement, quand on examine les choses de plus près, ces remarquables résultats ne s'accordent pas avec les faits. L'égalité approximative des volumes moléculaires etc. chez les corps isomorphes laisse *beaucoup* à désirer dans la plupart des cas, et il n'en est pas autrement de ces égalités dans l'état de dissolution, même chez les couples de sels étudiés par M. Rüdorff. Or, lorsque les deux conditions d'égalité des potentiels, posées par M. Duhem, ne sont pas remplies rigoureusement, il faut, d'après sa théorie, que toute indétermination cesse dans la composition de la solution. D'un autre côté, à mon avis (voir ci-dessus,) les expériences de M. Rüdorff tendent plutôt à établir que la composition de la solution varie continûment avec la masse de l'excès de l'un ou de l'autre sel, et non pas à faire admettre que cette composition dépend de circonstances accidentelles. Or, de l'influence d'un excès, la théorie de M. Duhem ne rend pas compte ; bien plus, à son point de vue, cette influence ne devrait pas exister.

Après tout ce qui précède, il me semble que M. Duhem n'a pas réussi à formuler les conditions thermodynamiques de l'isomorphisme, ni à donner une explication satisfaisante des phénomènes de solubilité de deux sels isomorphes [1]).

Les belles expériences de M. Retgers [2]) me semblent maintenant donner la clef pour une interprétation correcte, en accord avec les règles de Gibbs, des phénomènes de solubilité chez deux sels isomorphes. Le fait le plus important, que M. Retgers a le premier mis en pleine lumière, est sans contredit l'aptitude des sels isomorphes à se mêler intimement, aptitude péremptoirement démontrée au moyen de déterminations scrupuleuses du poids spécifique, et qui ne peut être mieux exprimée que par la désignation de „solution solide", proposée par M. Van 't Hoff [3]).

Or, si ce résultat est accepté comme fait absolument certain, l'application du potentiel thermodynamique permet d'établir que dans l'état d'équilibre, à température et pression constantes, chaque rapport différent entre les deux éléments des cristaux mixtes correspond à des valeurs déterminées pour les concentrations des deux éléments dans la solution.

Soient des cristaux mixtes de deux corps isomorphes, en équilibre avec une dissolution. Le potentiel thermodynamique des cristaux mixtes dépendra alors de leur rapport de composition et pourra être exprimé, pour 1 kg., contenant $(1 - x)$ kg. du premier corps et x kg. du second, par

$$F(p, T, x).$$

Le potentiel d'une solution qui sur 1 kg. d'eau contient

---

[1]) Tout aussi peu satisfaisante sous ce dernier rapport, me paraît être la théorie de M. Fock (*Einleitung in die chemische Krystallographie*) qui, admettant l'absence de tout rapport déterminé entre la composition de la solution et celle du mélange solide, essaie de rendre ce phénomène plausible par des vues spéculatives sur la composition des molécules du liquide.

[2]) *Zeitschr. f. physik. Chemie*, 3, 4, 5, 6, 8.

[3]) " " " " 5, 322 (1890).

c_1 kg. du premier et c_2 kg. du second sel, sera représenté par

$$f\ (p,\ F,\ c_1,\ c_2).$$

Le potentiel d'un système de P kg. de cristaux mixtes et de solution en quantité telle qu'il s'y trouve N kg. d'eau, est exprimé par

$$\varphi = P\,F(p,\,T,x) + N f(p,\,T,c_1,c_2).$$

Supposons qu'une quantité infiniment petite dm_1 du premier sel passe des cristaux mixtes à la solution. La variation du potentiel du système entier (c_2 restant invariable) sera alors:

$$d\varphi = F\,dP + P\frac{\partial F}{\partial x}\,dx + N\frac{\partial f}{\partial c_1}\,dc_1 \quad \ldots\ldots (1)$$

Or, $\quad dP = -\,dm_1\,,\ dx = x\,\frac{dm_1}{P}\,,\quad dc_1 = \frac{dm_1}{N}\,.$

L'équation (1), par substitution, prend la forme:

$$d\varphi = dm_1\left(-F + x\frac{\partial F}{\partial x} + \frac{\partial f}{\partial c_1}\right) \ldots\ldots (2)$$

Si dm_2 du second sel passait à la solution, on obtiendrait de la même manière:

$$d\varphi = F\,dP + P\frac{\partial F}{\partial x}\,dx + N\frac{\partial f}{\partial c_2}\,dc_2, \ldots\ldots (3)$$

dans laquelle

$$dP = -\,dm_2,\ dx = -\,(1-x)\frac{dm_2}{P},\ dc_2 = \frac{dm_2}{N},$$

valeurs qui, substituées en (3), donneraient:

$$d\varphi = dm_2\left[-F - (1-x)\frac{\partial F}{\partial x} + \frac{\partial f}{\partial c_2}\right] \ldots\ldots (4)$$

Pour qu'il y ait équilibre, il faut que ni l'un ni l'autre passage ne soit possible, et que, inversement, ni dm_1 ni dm_2 ne puisse se déposer de la dissolution. Cela exige que dans les deux cas la variation du potentiel soit nulle.

Ainsi nous obtenons les conditions d'équilibre suivantes:

$$-F + x\frac{\partial F}{\partial x} + \frac{\partial f}{\partial c_1} = 0\ (5) \text{ et } -F - (1-x)\frac{\partial F}{\partial x} + \frac{\partial f}{\partial c_2} = 0\ (6)$$

Comme F et f sont des fonctions de p, t, c_1, c_2 et x, les conditions d'équilibre se trouvent être exprimées par deux équations entre les cinq variables [1]).

A une température et une pression déterminées, il ne reste que les trois variables x, c_1 et c_2, de sorte que les deux équations donneront, pour chaque valeur de x, une valeur déterminée de c_1 et de c_2, Ces valeurs, à température et pression constantes, ne dépendront donc plus que de x; elles varieront avec t et avec p. Nous sommes arrivés à ce résultat en admettant que les cristaux mixtes étaient complètement homogènes et que leur composition, comme celle d'une dissolution, pouvait varier d'une manière continue. La question de savoir si cette dernière condition est limitée ou illimitée, n'a pas encore été examinée.

Comparons maintenant ce résultat avec celui de M. Duhem. Si l'égalité des potentiels à l'état solide et à l'état de dissolution étaient réellement les conditions de l'isomorphisme, la substitution d'un sel par l'autre, molécule à molécule, ne produirait, selon les formules précédentes non plus, aucun changement de potentiel, ni dans les cristaux mixtes ni dans la solution, et la composition de cette dernière, ainsi que celle des cristaux mixtes, resterait indéterminée, — comme dans la démonstration de M. Duhem.

Mais un tel isomorphisme idéal n'ayant encore été observé, suivant la remarque faite plus haut, chez aucun couple de sels, notre conclusion s'appliquera aussi aux cristaux mixtes de substances isomorphes, et, si l'équilibre s'établit, il y aura donc, pour chaque rapport de composition des cristaux mixtes une dissolution déterminée [2]).

---

[1]) Par un autre choix des variables les équations peuvent prendre une autre forme, qui est moins simple, mais se prête mieux à une construction graphique de la dépendance qui lie c_1 et c_2 à x. A cet égard, je renvoie à une étude du Dr. van Rijn van Alkemade, qui paraîtra sous peu.

[2]) Dans son „*Grundriss der allgem. Chemie*" (1889), M. Ostwald aussi a émis cette opinion, comme conséquence de la thèse qu'à chaque état des corps solides correspond un état de saturation différent.

Or, ce résultat diffère de celui de M. Duhem, en tant que, d'après lui, en cas d'égalité non complète des potentiels moléculaires, la solution serait indépendante du rapport dans lequel se trouvent les deux éléments solides. Cette divergence provient de ce que M. Duhem a tacitement supposé que dans le dépôt solide les deux éléments ne sont pas combinés, mais simplement juxtaposés, et qu'ils y forment, par conséquent, *deux phases* différentes; moi, au contraire, j'ai admis que, l'équilibre établi, les deux éléments solides sont unis en cristaux mixtes de composition homogène, de sorte qu'ils ne constituent qu'une *phase solide unique*. La dissolution est alors la seconde phase. Ensemble, elles contiennent *trois* matières, qui d'ailleurs peuvent, ou bien n'être réunies toutes les trois que dans la dissolution (cas des sels anhydres), ou bien l'être aussi dans les cristaux (cas des sels hydratés). Ainsi se trouve levée aussi la contradiction avec les théorèmes de Gibbs, de la même manière que, plus haut (p. 139), nous l'avons déjà fait pour les sels doubles. De nouveau on voit quelle ressource importante la règle des phases nous offre pour l'interprétation correcte des phénomènes.

De même que chez les sels doubles, on peut prévoir que chez les sels isomorphes des expériences exactes confirmeront la théorie. C'est ce que montrent déjà les recherches sur les cristaux mixtes de $KClO_3$ et $TlClO_3$, qui seront communiquées à la suite de ce mémoire. Mais on comprend aussi que des résultats exacts sont plus difficiles à obtenir que dans l'étude des sels doubles, parce que chez ces derniers la composition ne change pas à température constante, tandis que celle des cristaux mixtes varie continuellement.

Si donc, à raison de leur formation trop prompte, les cristaux mixtes ne sont pas tous de composition identique, ou si même différentes parties d'un cristal ne sont pas homogènes, un temps considérable peut s'écouler avant que ces inégalités aient disparu et que l'équilibre final se soit établi.

Nous examinerons tout à l'heure quelles relations particu-

lières peuvent exister entre la composition de la solution et celle des cristaux mixtes. Disons déjà qu'avec ces cristaux aussi le cas peut se présenter que la composition de la solution soit absolument déterminée. Tout comme chez les sels doubles (p. 139) cela ne sera possible qu'après l'apparition d'une seconde phase solide. Pour les sels doubles, l'un ou l'autre des composants ou un nouveau sel double pouvait être cette seconde phase; chez les cristaux mixtes, le phénomène analogue n'est à prévoir que s'il apparaît une seconde espèce de cristaux mixtes, à proportions différentes; il ne pourra donc se présenter que pour les matières solides qui ne sont pas miscibles en toutes proportions.

A cet égard aussi, l'étude du couple salin $KClO_3$, $TlClO_3$ offre déjà un exemple qui s'accorde avec les déductions théoriques. Il serait très désirable, toutefois, que des recherches précises fussent poursuivies sur d'autres corps isomorphes, car on verra que les relations entre la composition de la solution et celle des cristaux mixtes peuvent être très diverses; or, des recherches faites jusqu'ici, rien de certain ne se laisse conclure.

Non seulement dans les cas d'isomorphisme indubitable, mais aussi pour les matières, dont l'isomorphisme est douteux, l'étude des rapports de solubilité promet des résultats importants.

La démonstration de l'isomorphisme par la variation continue d'une propriété physique des cristaux mixtes, telle que le poids spécifique, ne peut avoir lieu que dans des cas rares. Des circonstances perturbatrices, par exemple la petitesse des cristaux, la présence d'inclusions liquides, l'hygroscopicité, etc. rendent cette démonstration impossible chez la plupart des corps. La formation de cristaux mixtes *colorés*, dont M. Retgers [1]) s'est récemment servi dans le même dessein, ne peut également avoir qu'une application limitée.

Dans les déterminations de la solubilité, toutes ces difficultés

---

[1]) *Zeitschr. f. physik. Chemie*, 8, 6, 1891.

disparaissent, et la formation de petits cristaux est même un avantage pour le prompt établissement de l'équilibre.

Il me semble, par exemple, qu'au moyen de déterminations de la solubilité, les „cristaux stratifiés" (enveloppement de couches parallèles) seraient sûrement à distinguer de cristaux mixtes. Dans les premiers, les deux composants existent séparément l'un à côté de l'autre et devront donc indubitablement être considérés comme *deux* phases, dont la dissolution présentera une composition indépendante des quantités des deux composants dans les cristaux stratifiés.

Une étude de ce genre serait surtout à souhaiter pour la classe, déjà nombreuse et dont la connaissance est spécialement due aux recherches de M. Lehmann, des cristaux mixtes formés par des corps de composition chimique très différente et aussi parfois de forme cristalline très dissemblable. D'après le détail de ses observations, on devrait réellement croire à la possibilité de l'existence de tels cristaux mixtes. Cependant, comme les observations ont toutes été exécutées sous le microscope, où ces cristaux se déposaient assez rapidement, dans d'assez petites quantités de liquide, on doit tenir compte de la possibilité que beaucoup des phénomènes de cristallisation observés ne constituaient que des équilibres instables et qu'il a parfois été très difficile de décider si on avait affaire à des cristaux mixtes ou à des cristaux formés de couches parallèles.

Quoi qu'il en soit, la confirmation, par une autre voie, de l'existence des cristaux mixtes dont il s'agit, serait du plus haut intérêt, d'une part pour résoudre la question de la miscibilité des corps solides, d'autre part, pour déterminer l'influence qu'exercent sur cette miscibilité la composition chimique et la forme cristalline.

II. Relations simples entre dissolutions liquides diluées et dissolutions solides diluées.

En admettant entre les solutions solides et les solutions liquides l'analogie dont M. van 't Hoff a récemment signalé la probabilité [1]), on peut déjà conclure à quelques relations simples entre la composition des cristaux mixtes et celle de leur solution saturée, pour le cas où la solution solide et la solution liquide sont l'une et l'autre diluées. M. Van 't Hoff lui-même a examiné le cas simple (*l.c.* p. 338) où les cristaux mixtes et la solution ne sont composés que de deux corps (donc sans la présence d'un troisième corps, comme agent dissolvant). Si l'analogie des solutions solide et liquide est réelle, il trouve qu'entre la concentration du corps dissous dans le liquide et sa concentration dans les cristaux mixtes il existera un rapport constant, indépendant de la concentration, — à la seule condition que le corps dissous ait la même valeur moléculaire dans les deux états. Il faut avouer que la preuve expérimentale de cette proposition n'a pas encore été fournie. M. Van 't Hoff en a indiqué la probabilité, d'après des observations sur la diminution que l'abaissement du point de congélation du dissolvant éprouve lorsque avec ce dissolvant cristallise, à titre d'élément accessoire isomorphe, le corps dissous; mais à la suite des expériences, publiées postérieurement, que M. Bijlert [2]) a faites, avec les mêmes matières, sur la composition des cristaux mixtes, la question de l'accord entre l'expérience et la théorie est restée indécise.

Il importe pourtant, au plus haut degré, que cette question soit tranchée, parce que — en cas que l'analogie entre solution liquide et solide se vérifie — des déterminations du poids moléculaire de corps solides deviennent possibles. Il s'agit

---

[1]) *Zeitschr. f. physik. Chemie*, 5, 322, 1890.

[2]) *Thèse de doctorat: Waarnemingen op kryoskopisch gebied* p. 47, et *Zeitschr. f. physik. Chemie*, 8, 365, 1891,

donc de savoir quelles conséquences se laissent déduire de cette analogie, pour l'équilibre entre cristaux mixtes et solution *aqueuse.*

A ce sujet, M. van 't Hoff se borne à la remarque (*l. c.*, p. 330) que la solubilité d'un corps sera diminuée par son mélange avec un élément accessoire isomorphe, ce qui est conforme à quelques résultats d'observation.

Quant au côté quantitatif de la question, M. Nernst, a indiqué une relation à la fin de son mémoire [1]), dans lequel il établit que l'abaissement relatif de la solubilité, qu'un liquide (A) éprouve vis-à-vis d'un second liquide (B) par l'addition d'un troisième corps (N), est égal au rapport du nombre des molécules dissoutes de N au nombre des molécules de A. M. Nernst fait alors entendre que cette loi, sans autre preuve, peut s'appliquer à l'influence exercée sur la solubilité de cristaux par la présence d'éléments étrangers isomorphes.

Je ne vois pas qu'il y ait là une analogie. Si l'on voulait, par exemple, adapter la loi au cas où des cristaux de $Tl\,Cl\,O_3$, contiennent $K\,Cl\,O_3$ comme élément accessoire isomorphe, il faudrait, — pour satisfaire aux conditions sous lesquelles la loi a été déduite, — que la solubilité de $K\,Cl\,O_3$ dans l'eau pût être négligée. Une telle condition ne sera probablement jamais remplie, lorsqu'il se forme des cristaux dans lesquels un élément étranger se trouve en quantité appréciable.

Dans un travail plus récent, M. Nernst [2]) traite du partage d'un troisième corps entre deux dissolvants. Les conclusions simples, auxquelles il arrive, ne valent que s'il n'y a pas à tenir compte de la solubilité mutuelle des deux liquides. C'est pourquoi elles se laisseraient déjà mieux appliquer aux cristaux mixtes, si, au lieu du second liquide, on prenait l'élément principal des cristaux mixtes, et que ce corps fût peu soluble.

---

[1]) *Zeitschr. f. physik. Chem.*, 6, 577, 1890.

[2]) *Zeitschr. f. physik. Chem.*, 8, 110, 1891.

Je pense, toutefois, que les conclusions par analogie mèneront le plus loin si l'on compare les phénomènes de solubilité des cristaux mixtes à ceux de l'évaporation d'un liquide composé de deux éléments, qui tous deux sont volatils. Pour ce dernier équilibre, M. Planck [1]) a récemment trouvé par voie thermodynamique une relation entre les concentrations des éléments dans les deux états, et après lui M. Nernst [2]) a donné une déduction peu différente, fondée sur la formule de Van 't Hoff pour la tension de vapeur et sur la loi de Henry.

En admettant l'analogie complète des lois pour les solutions liquides et solides, on devrait, dans la formule relative à l'abaissement de la tension de vapeur,

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n}{N+n}, \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

substituer la pression osmotique de la solution à la tension de vapeur, et la concentration de la solution solide à celle de la solution liquide.

P_0 serait donc la pression osmotique de la solution saturée de l'élément principal des cristaux mixtes ; P serait la pression osmotique partielle de cet élément dans la solution qui est en équilibre avec des cristaux mixtes contenant sur N molécules de l'élément principal n molécules de la seconde matière.

De même, dans l'expression de la loi de Henry,

$$kp = \frac{n}{N+n}, \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

p représenterait la pression osmotique partielle du second élément dans la solution, à laquelle pression serait proportionnelle la concentration de la seconde matière dans le mélange solide. Si maintenant il n'y avait dans la solution liquide qu'*une seule* espèce de molécules de chaque élément, les pressions osmotiques seraient aussi proportionnelles aux concentrations dans l'unité de volume de la solution liquide, et l'on

---

[1]) *Zeitschr. f. physik. Chem.*, 2, 405, 1888.

[2]) " " " " 8, 125, 1891.

pourrait substituer celles-ci à celles-là dans les formules (1) et (2). Ainsi on obtiendrait :

$$\frac{c_0 - c_1}{c_0} = x \quad . \; . \; . \; . \; (3) \text{ et } k\,c_2 = x \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (4)$$

en supposant que c_0 représente le nombre des molécules de l'élément principal dans un litre de sa solution saturée, et que c_1 et c_2 soient respectivement les nombres de molécules du premier et du second élément dans un litre d'une solution qui est en équilibre avec des cristaux mixtes contenant x % de molécules du second élément. La formule (4) ne convient que lorsque la matière dissoute possède le même poids moléculaire dans les deux états, c'est-à-dire, ici, dans la solution solide et dans la solution liquide.

Si l'on trouvait donc des exemples où la solubilité des cristaux mixtes vérifiât les formules (3) et (4), ils seraient, d'une part, une preuve pour la justesse de l'hypothèse de M. Van 't Hoff sur l'analogie entre les solutions liquides et solides, et, d'autre part, on pourrait conclure de l'équation (4) à l'égalité, pour l'élément dissous, de la formule moléculaire dans la solution et dans les cristaux mixtes. Quant à l'élément principal des cristaux mixtes, le poids moléculaire à l'état solide resterait au contraire inconnu, parce que dans la formule (1) N doit être pris en accord avec le volume moléculaire dans la vapeur (v. *Zeitschr. f. physik. Chem.*, 5, 426), et par conséquent dans la formule (3) en accord avec le poids moléculaire dans la solution ; tandis que la formule (4) n'exprime que la proportionnalité entre c_2 et x, proportionnalité qui pour les solutions diluées est indépendante du poids moléculaire attribué à l'élément principal solide, vu que tout changement de ce poids nécessiterait seulement une autre valeur pour k.

Il est probable, toutefois, que la condition énoncée plus haut, celle de l'existence, dans la solution, d'*une seule* espèce de molécules des matières dissoutes, ne sera que rarement remplie. Mais lorsque, dans la solution, les molécules se trouvent à

l'état de dissociation, la solubilité de l'élément principal, même non accompagné d'un élément accessoire isomorphe, sera déjà déprimée par la seule présence du second sel dans la solution; il faudra donc, dans la formule (3), introduire pour c_0 non pas la concentration de la solution pure, mais celle qui s'accorderait avec la présence du second sel à la concentration c_2 et qui ne pourrait être calculée que si l'on connaissait exactement l'état d'ionisation des deux sels.

Pour les cas de ce genre, M. Nernst a voulu maintenir l'applicabilité de la formule (2) par l'hypothèse très-plausible que cette loi de partage vaudrait pour chaque espèce de molécules, quelles que soient les autres molécules présentes [1]). A condition de connaître suffisamment l'état de dissociation dans la solution, on pourrait donc, par l'application de cette formule, déterminer encore le poids moléculaire de l'élément accessoire dans les cristaux mixtes, en cas que cette quantité moléculaire s'accordât avec celle d'une des espèces de molécules qui se trouvent dans la solution, et en admettant l'hypothèse, très vraisemblable, que dans le mélange solide chaque élément ne forme qu'une seule espèce de molécules.

Mais si, dans le mélange solide, le poids moléculaire surpassait celui des plus grandes molécules contenues dans la solution, — et tel serait le cas, par exemple, si dans la solution solide il n'y avait que des molécules doubles, dans la solution liquide que des molécules simples à côté d'ions, — alors la loi de partage cesserait d'être applicable. Dans ce cas, on s'attendrait à une relation de la forme $\frac{C_2^i}{x^{\frac{1}{n}}} =$ constante, où n désigne le nombre des molécules simples qui s'unissent en une molécule solide, et i le nombre des molécules et des ions qui dans la solution, à la concentration régnante, naissent d'une molécule. [2])

[1]) *Zeitschr. f. physik. Chem.*, 8, 111, 1890.

[2]) Par analogie avec une démonstration de M. van 't Hoff pour l'équilibre entre un gaz et une solution solide. *Zeitschr. f. physik. Chem.* 5, 337, 1890.

Comme nos déterminations de la solubilité des cristaux mixtes de $K\,Cl\,O_3$ et de $Tl\,Cl\,O_3$, qui seront communiquées plus loin, ne se prêtent pas encore à une conclusion certaine, il est à désirer que de pareilles déterminations soient effectuées pour d'autres couples de sels, d'une part, afin de vérifier expérimentalement la réalité de l'analogie entre les solutions solides et liquides, d'autre part, pour arriver à établir la grandeur des poids moléculaires des corps solides.

III. Cas d'équilibre possible entre solutions solides et liquides.

Tandis que les rapports simples, ci-dessus obtenus en appliquant les lois des solutions liquides aux solutions solides, ne valent que quand toutes deux sont diluées, on peut, en suivant une autre voie, donner un aperçu des relations entre les cristaux mixtes et leur solution pour chaque degré de concentration. A cet effet, on prend de nouveau, comme terme de comparaison, l'équilibre entre une phase liquide et une phase vapeur, qui contiennent deux matières. Mais le point de départ est maintenant le résultat des recherches expérimentales et théoriques de M. Konowalow. [1])

On admet comme certain le résultat obtenu au § I, qu'à chaque rapport x entre les éléments des cristaux mixtes il correspond, à une température et une pression données, des valeurs déterminées pour les concentrations c_1 et c_2 de la solution. Les conditions de l'équilibre stable se laissent alors déduire par un raisonnement analogue à celui de M. Konowalow. [2])

Soient des cristaux mixtes avec solution dans un espace limité par des parois perméables à l'eau et, en haut, par un piston mobile. Supposons ce vase plongé dans de l'eau d'une température constante et soumis à la pression de l'atmosphère.

---

[1]) *Wied Ann.* 14, p. 34 et 219 (1881).

[2]) *l. c.*, p. 48.

Soit p_1 la pression osmotique des c_1 molécules du premier élément, et p_2 celle des c_2 molécules du second. La pression osmotique totale sera $p_1 + p_2 = P$. Il y aura donc équilibre si la pression Q agissant sur le piston est supérieure de P à la pression atmosphérique.

Si l'équilibre entre les cristaux mixtes et la solution est stable, il faut qu'après chaque petit changement l'état antérieur se rétablisse de lui-même. De pareils changements s'obtiennent en élevant ou abaissant le piston. Lorsqu'on l'élève, de l'eau entrera à travers la paroi semi-perméable et une partie des cristaux mixtes sera dissoute. Si le rapport des éléments solides était le même dans les cristaux et dans la solution, il y aurait simplement dissolution d'une nouvelle quantité des cristaux, mais sans changement de leur composition, et par conséquent aussi sans changement simultané de c_1, c_2, p_1, p_2 et P. L'état était donc stable. Si, au contraire, il n'y avait pas égalité des rapports en question, x changerait, et avec lui changeraient c_1, c_2, p_1, p_2 et P. Pour l'équilibre stable, le changement de P devrait alors être négatif, afin que, le piston relevé étant lâché, il s'abaisse de lui-même, jusqu'à ce que, par l'expulsion d'eau, l'état primitif soit rétabli.

Or, deux cas sont possibles. Si c_1 et c_2 étaient connus en fonction de x, P se laisserait également déterminer comme $f(x)$ [1]).

On pourrait alors avoir, ou bien $\frac{dP}{dx} => 0$, ou bien $\frac{dP}{dx} = < 0$.

Dans le premier cas, la condition pour la stabilité revient

[1]) M. v. Rijn v. Alkemade m'a communiqué qu'il avait trouvé par la thermodynamique la formule suivante pour $\frac{dP}{dx}$:

$$v \frac{dP}{dx} \left(c_1 + c_2\right) \left(y - x\right) \frac{\partial^2 F}{\partial x^2},$$

où v représente le volume de l'unité de poids de l'eau et où $y = \frac{c_2}{c_1 + c_2}$

De cette formule, qui embrasse aussi les équilibres instables, on peut déduire tous les cas d'équilibre dont il sera question plus loin.

à ce que, lors de la dissolution des cristaux mixtes, la valeur de x diminue; dans le second cas, à ce qu'elle augmente.

Quand, au contraire, on abaisse le piston, de l'eau sortira du vase et il y aura dépôt de cristaux. Si les proportions des éléments solides étaient les mêmes dans la solution solide et dans la solution liquide, P resterait de nouveau constant, et l'état serait stable. En cas d'inégalité de ces proportions, la pression osmotique devrait augmenter; le dépôt de matière solide aurait donc pour résultat que x deviendrait plus grand ou plus petit, suivant que $\frac{dP}{dx}$ est positif ou négatif.

Les deux conditions énoncées peuvent être combinées en une seule. En effet, si x doit devenir plus petit lors de la dissolution de cristaux mixtes et plus grand lors de leur dépôt, cela revient à dire que l'élément dont la concentration dans les cristaux mixtes est désignée par x se trouve en proportion plus forte dans la solution que dans les cristaux mixtes, — ce qu'on reconnaît immédiatement en supposant infiniment petite, lors de la dissolution, la quantité de la solution initiale, lors du dépôt, la quantité de la masse cristalline initiale.

Les deux conditions se laissent exprimer concurremment de la manière suivante:

Suivant que la pression osmotique d'une solution saturée de cristaux mixtes augmente ou diminue lorsque la proportion de l'un des deux éléments augmente dans les cristaux mixtes, le rapport entre cet élément et l'autre dans la solution sera plus grand ou plus petit que dans les cristaux mixtes. Il est indifférent de quel élément on donne la concentration x dans les cristaux mixtes. Nous choisirons pourtant toujours, à cet effet, celui dont la solution saturée a la plus forte pression osmotique.

A l'aide de la loi obtenue on peut maintenant distinguer nettement les divers cas possibles lors de la dissolution ou de la formation de cristaux mixtes.

A. Cristaux mixtes pouvant offrir entre leurs éléments un rapport quelconque.

La pression osmotique de la solution saturée est alors une fonction continue de sa teneur en sel et pourrait être représentée par une courbe, dont les ordonnées sont P et les abscisses x. Pour $x = 0$, on obtient la pression osmotique p_1^0 de la solution saturée d'un des éléments, pour $x = 100$, la pression p_2^0 de la solution saturée du second élément; nous

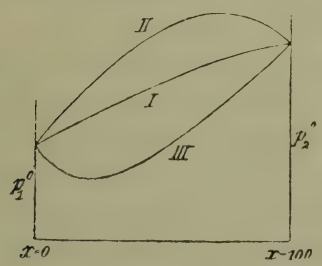


Fig. 1.

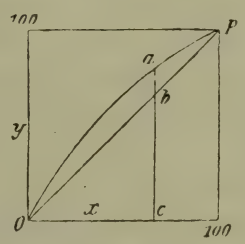


Fig. 2.

supposons $p_2^0 > p_1^0$. La courbe qui joint les deux ordonnées et qui indique les valeurs de $P = p_1 + p_2$, peut encore avoir trois formes différentes, comme le montre la fig. 1.

Cas 1er. La courbe monte, $\frac{dP}{dx} > 0$.

D'après la règle donnée plus haut, on doit alors avoir $y > x$, si $y = \frac{c_2}{c_1 + c_2}$ est le rapport de la concentration du second élément à la concentration totale de la solution.

Si donc on représente aussi graphiquement la relation entre y et x, comme dans la fig. 2, elle sera exprimée par une courbe $O\,a\,P$ située tout entière au-dessus de la droite $O\,b\,P$, qui forme un angle de 45° avec les axes. De cette figure on peut très facilement déduire de quelle manière l'équilibre varie lorsque, en éloignant le dissolvant (p. ex. par évaporation) on amène la solution à laisser déposer peu à peu des cristaux. Supposons que la composition de la solution corresponde au point a. Aussitôt que l'évaporation est poussée plus

loin, il se séparera des cristaux mixtes ayant la composition $x = 0c = bc$. Mais, par suite, la composition de la dissolution résultante doit acquérir pour y une nouvelle valeur plus grande que ac et à laquelle correspond, à son tour, une valeur plus grande de x. Autrement dit: au cours de l'évaporation d'une solution des deux éléments, il se dépose successivement des cristaux contenant une proportion de plus en plus grande de l'élément dont la solution saturée possède la pression osmotique la plus forte, et finalement on tend vers la solution pure de cet élément.

Cas 2. La courbe de la pression osmotique (II, fig. 1) monte d'abord jusqu'à un maximum, puis descend. La première partie de la courbe exige $y > x$, la seconde $y < x$. Au point du maximum on doit donc avoir $y = x$. *La solution qui correspond à un maximum de la pression osmotique contient les deux éléments dissous dans le même rapport que le mélange solide.*

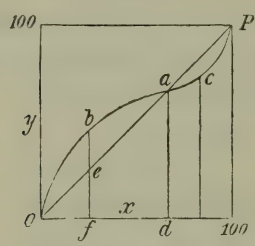


Fig. 3.

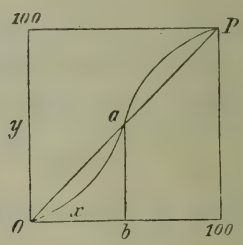


Fig. 4.

La relation entre y et x peut être représentée par la fig. 3. La partie Oa correspond aux valeurs de y qui sont plus grandes que les valeurs corrélatives de x, la partie aP aux valeurs de y qui sont plus petites que celles de x.

Si l'on évapore une solution qui répond à la valeur ad de y, il se forme des cristaux de la même composition $x = Od = ad$. Avec le progrès de l'évaporation, leur composition ne varie pas. La solution se comporte comme celle d'une matière unique.

Evapore-t-on une solution dont la composition correspond à un point b de la partie Oa de la courbe, il se dépose des

cristaux dont la composition est $Of = ef < bf$. La solution résultante acquiert donc une valeur plus grande pour y, et sa composition, de même que celle des cristaux formés, se rapproche à la fin de celle qui correspond au point a. Inversement, les solutions qui correspondent à des points de la courbe $a\,c\,P$ acquièrent, par le dépôt de cristaux mixtes, des valeurs toujours moindres pour y et arrivent également à la composition du point a.

Ainsi, quand on évapore des solutions dont la courbe de la pression osmotique possède un maximum, il se forme successivement des cristaux de composition variable, jusqu'à ce que soit atteinte la composition qui correspond au maximum; après quoi, la composition des cristaux reste semblable à celle de la solution.

Cas 3. La courbe a un minimum (III, fig. 1). La relation entre y et x est représentée par la courbe $O\,a\,P$ (fig. 4). D'une manière analogue à celle indiquée dans le cas 2, on reconnaît que la solution dont la composition répond au minimum est la seule qui ne change pas de composition lors de l'évaporation, parce que les cristaux déposés ont la même composition qu'elle. Toute autre solution, des deux côtés de la composition $a\,b$, s'écarte de celle-ci lorsqu'on l'évapore, de sorte qu'à la fin il reste la solution pure du premier élément ($y = 0$) ou celle du second ($y = 100$), selon que la proportion primitive y était plus petite ou plus grande que celle qui correspond au minimum de la pression osmotique.

De même, la composition des cristaux formés s'éloigne de $O\,b$, jusqu'à ce que, finalement, ils ne contiennent plus que l'un ou l'autre des éléments.

L'ensemble des résultats obtenus pour les trois cas peut être résumé ainsi: la composition des cristaux qui se déposent successivement d'une solution mixte change toujours dans le sens de la pression osmotique la plus faible à la pression osmotique la plus forte. Si la pression osmotique était toujours simplement proportionnelle à la concentration totale de la

solution, on pourrait, dans la fig. 1, substituer à p_1^0 et p_2^0, c_1^0 et c_2^0 et à $P = p_1 + p_2$ la concentration totale $c_1 + c_2$. Bien que cela ne soit certainement pas le cas pour des concentrations un peu fortes, mais que, par l'inégalité éventuelle de l'ionisation des deux éléments dans la solution et par leur influence réciproque, la pression osmotique la plus forte ne correspondra pas toujours à la plus forte concentration totale, le résultat pourra pourtant, au moins *approximativement*, être exprimé aussi en ces termes: Lors du dépôt progressif des cristaux mixtes, leur composition se meut de l'élément le moins soluble à l'élément le plus soluble. Dans le cas 1er, le second élément est le plus soluble; dans le cas 2, c'est un mélange déterminé; dans le cas 3 c'est l'un ou l'autre élément, vu que tous deux sont plus solubles qu'un mélange déterminé.

Au lieu de considérer les cristaux qui se déposent successivement quand on chasse le dissolvant par l'évaporation, on pourrait aussi déduire, de ce qui précède, ce qui arrivera lorsque des cristaux mixtes sont mis en contact avec un dissolvant continuellement rénouvelé. Il est facile de voir que, dans le cas 1er, on obtiendra finalement, comme résidu, l'élément peu soluble des cristaux; dans le cas 2, ce sera l'un ou l'autre des éléments, selon que la valeur y de la solution est moins ou plus grande que celle qui correspond au maximum de la pression osmotique; dans le cas 3, au contraire, il restera un mélange, celui qui correspond au minimum de la pression osmotique [1]).

Parmi les exemples déjà étudiés de deux corps qui se mêlent

---

[1]) Je dois faire observer que, si l'on voulait établir une comparaison entre ces résultats et les règles déduites par M. Konowalow pour l'évaporation de liquides mixtes. l'analogie existerait d'une part, entre l'évaporation du liquide et l'addition de dissolvant aux cristaux mixtes, d'autre part, entre le condensation de la vapeur et l'élimination du dissolvant. C'est ce qu'on reconnaît le mieux en substituant le système: liquide mixte et vapeur, au système: cristaux mixtes et solution, dans l'espace, limité

en toutes proportions, je n'ai pas réussi à en trouver qui montrent, pour une proportion déterminée, un maximum ou un minimum de solubilité.

B. *La série des mélanges offre une lacune.*

Ce cas présente une analogie avec celui de la formation de deux couches liquides non susceptibles de sa mélanger. Pas plus que la composition de deux pareilles couches, celle des deux espèces de cristaux mixtes qui peuvent coexister l'un à côté de l'autre n'est astreinte à offrir un rapport stœchiométrique. Tout comme la composition des deux couches liquides est déterminée par la condition d'être en équilibre avec la même vapeur, les deux espèces de cristaux mixtes doivent être en équilibre avec la même solution.

Or, d'après ce qui a été dit p. 149, la composition de la solution est alors entièrement indépendante du rapport dans lequel se trouvent les deux espèces de cristaux.

Mais la pression osmotique de la solution saturée ne peut, en ce cas, être une fonction continue de la teneur des cristaux mixtes. La courbe de la pression osmotique, comme fonction de x, sera toujours représentée, en son milieu, par une droite parallèle à l'axe des abscisses et dont les extrémités correspondent aux valeurs limites x_1 et x_2, entre

---

par un piston mobile (p.156), qui a servi à trouver les conditions de la stabilité. Si l'on comparait l'évaporation de la solution des cristaux mixtes à l'évaporation d'un liquide mixte, le résultat serait tout juste l'opposé. L'évaporation, toutefois, n'est qu'un des moyens propres à éloigner le dissolvant; la congélation ou l'élimination par une paroi semi-perméable pourrait servir également. Le second de ces deux moyens n'est pas pratique, l'emploi du premier implique de notables changements de température, qui ne se prêtent pas à un prompt établissement de l'équilibre définitif. L'évaporation de la solution reste donc le meilleur moyen pour étudier les changements simultanés de la concentration de la solution et de celle des cristaux mixtes.

lesquelles des cristaux mixtes ne sauraient se former. Quant à l'allure de la courbe de la pression, depuis ces extrémités jusqu'aux pressions des solutions saturées des composants purs, elle peut être très variée.

Cas 4. Prenons de nouveau, comme précédemment, pour la concentration x des cristaux mixtes, leur teneur en l'élément le plus soluble ($p_2^0 > p_1^0$). L'un des cas possibles est alors représenté par la fig. 5. La pression osmotique de la solution qui est en équilibre avec les deux espèces de cristaux mixtes est, dans ce cas, un maximum [1]). La partie ascendante de la

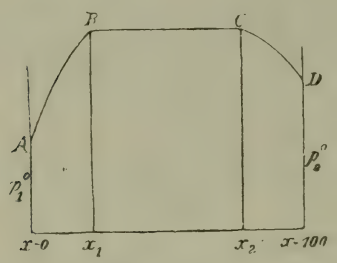


Fig. 5.

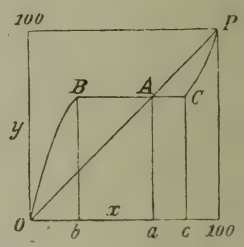


Fig. 6.

courbe $A\,B$ exige maintenant, comme précédemment, que la solution contienne une plus forte proportion de l'élément soluble que les cristaux, c-à-d., que $y > x$. La partie $C\,D$ exige au contraire $y < x$. La valeur de y, dans la solution qui est en équilibre avec les deux espèces de cristaux, doit donc être, à la fois, plus grande que x_1 et plus petite que x_2. Le rapport des éléments dissous est compris entre les rapports relatifs aux deux espèces de cristaux mixtes. La relation entre y et x peut donc être représentée, dans la fig. 6, par les deux branches de courbe $O\,B$ et $C\,P$, reliées par la droite $B\,A\,C$. On déduit de là que, lors de l'évaporation d'une solution dont la composition correspond à l'un des points de $O\,B$, la composition

---

[1]) Le cas analogue pour les mélanges liquides a été observé par M. Konowalow chez le mélange d'alcool butylique et d'eau, par moi chez le mélange de brome et d'eau (*Rec. trav. Chim.*, 3, 76, 1884.)

se rapprochera du point B, et que toute solution qui correspond à un point de CP aboutira finalement au point C. En même temps, les cristaux déposés se raprochent, quant à leur composition, de la première limite (x_1), ou de la seconde (x_2), du rapport de leurs éléments. Mais dès que la solution a atteint pour y la valeur $Bb = Cc$, sa teneur ne peut plus changer; continue-t-on d'évaporer la solution, la seconde espèce de cristaux limites commencera également à se déposer. Or, la valeur y de la solution étant comprise entre les valeurs Ob et Oc de x pour ces deux cristaux, la solution pourra continuellement laisser déposer les deux espèces de cristaux dans le rapport de $\frac{x_2 - y}{y}$ de la première espèce pour $\frac{y - x_1}{y}$ de la seconde, rapport dont les deux termes sont représentés dans la figure par $\frac{ca}{Oa}$ et $\frac{ba}{Oa}$ ($Oa = Aa = y$). La solution cristallisera donc, en apparence, comme un tout homogène. Quelle que soit la solution prise pour point de départ, on obtiendra toujours, finalement, les deux espèces de cristaux.

Cas 5. [1]) Un autre cas, qui pourra se présenter, est indiqué par la fig. 7. Ici, la pression osmotique de la solution qui peut être en équilibre avec les deux espèces de cristaux limites se trouve entre celles des solutions des deux composants. Les deux branches curvilignes latérales sont ascendantes. Donc, la valeur y des points B et C sera à la fois plus grande que x_1 et plus grande que x_2. Le rapport entre x et y est en conséquence représenté, dans la fig. 8, par la ligne $OBCP$, située tout entière au-dessus de OP. Par suite, lorsque la solution est évaporée, sa valeur y marchera toujours dans la

---

[1]) Le cas analogue pour les mélanges liquides, jugé peu probable par M. Konowalow, a été observé par moi chez les mélanges liquides de SO_2 et H_2O. La tension de la vapeur de SO_2 saturé d'eau est *plus petite* que elle de SO_2 pur. (*Rec. trav. chim.*, 3, 38, 1884).

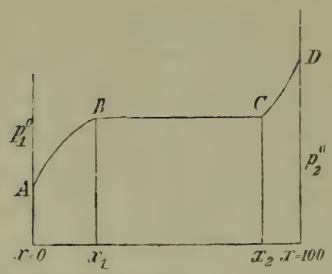


Fig. 7.

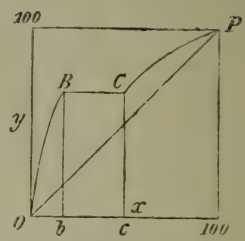


Fig. 8.

direction de O à P. Si l'on commence par des solutions qui ne contiennent que peu de l'élément le plus soluble ($y =$ petite), cette valeur se mouvra suivant la courbe $O\,B$, la valeur x des cristaux déposés augmentant peu à peu jusqu'à ce que la solution ait atteint la valeur y du point B et les cristaux la valeur x de ce même point B. A partir de ce moment, il se produit un changement brusque dans la composition des cristaux, leur teneur x montant subitement de $x_1 = O\,b$ à $x_2 = O\,c$. La solution doit de nouveau conserver une composition constante, aussi longtemps qu'elle est en présence des deux cristaux limites. Or, à cause de $y > x_2 > x_1$, cela n'est possible que si la partie dissoute, qui devrait se déposer par suite de l'évaporation, s'unit à des cristaux mixtes préexistants de la concentration x_1 et les transforme en cristaux de la concentration x_2. Tant que cette transformation n'est pas achevée, la solution reste constante. Mais aussitôt que tous les cristaux mixtes de la première espèce sont convertis en cristaux de la seconde espèce, la valeur y (et par conséquent aussi la teneur totale) de la solution peut de nouveau varier de C jusqu'à P, et de même la valeur x des cristaux peut monter progressivement de x_2 jusqu'à 100.

Tandis que, dans le cas 4, la solution constante garde sa composition jusqu'à l'évaporation complète, la constance de composition n'est que temporaire dans le cas 5; et tandis que, dans le cas 4, les cristaux déposés en dernier lieu, tout en n'étant pas homogènes, présentent dans leur ensemble le même

rapport des éléments que la solution, ce rapport ne reste pas constant dans le cas 5, même quand la solution demeure invariable pendant quelque temps. C'est pour avoir complètement négligé de déterminer la composition de la solution qui est en équilibre avec les cristaux limites, qu'on n'a pas jusqu'ici distingué ces deux cas.

On connaît un certain nombre d'exemples de sels *isomorphes* pour lesquels la série complète des mélanges n'a pu être obtenue, (p. e. KH_2PO_4 et $H_4NH_2PO_4$, $BaCl_2\ 2H_2O$ et $SrCl_2\ 2H_2O$, KNO_3 et $TlNO_3$ K_2CrO_4 et Na_2CrO_4). Le plus souvent, ces exemples n'ont pas été examinés à fond, et il reste incertain s'ils représentent le cas 4 ou le cas 5. Je crois donc que les recherches, rapportées plus loin, sur les cristaux mixtes de $KClO_3$ et $TlClO_3$ fournissent le premier exemple dans lequel les conditions déduites ci-dessus, pour le cas 4 ont été entièrement confirmées.

Pour les sels *isodimorphes*, on peut citer plusieurs exemples du cas 4. Les couples de sels $FeSO_4\ 7H_2O$ — $MgSO_4\ 7H_2O$, et $FeSO_4\ 7H_2O$ — $MnSO_4\ 4H_2O$, étudiés par Rammelsberg [1]), y appartiennent indubitablement, ce qui ressort suffisamment de ce que, en continuant d'évaporer différentes solutions, il n'a pu obtenir finalement que deux espèces de cristaux mixtes, dont la composition variait peu. Pour le premier couple, M. Retgers [2]) a plus exactement déterminé la composition des cristaux limites, ce qu'il a fait également pour $NaClO_3$ et $AgClO_3$ [3]). En ce qui concerne ces deux exemples, il est bien établi qu'ils rentrent dans le cas 4, vu que les deux espèces de cristaux furent obtenus de solutions très diverses; toutefois, la composition de la solution qui était en équilibre avec les deux espèces de cristaux n'a été déterminée dans aucune expérience. Telle est aussi la raison pour laquelle

---

[1]) *Pogg. Ann.* 91, 321, 1853.

[2]) *Zeitschr. f. physik. Chim.* 5, 440.

[3]) *Bul. Soc. min.* 7, 349.

ou ne saurait dire si le couple $Na\,N\,O_3$ $Ag\,N\,O_3$ [1]), examiné par M. Retgers, et le couple $Na\,N\,O_3$, $Na\,Cl\,O_3$ [2]), étudié par M. Mallard, doivent être rapportés au cas 4 ou au cas 5.

A la cinquième catégorie appartient très probablement le couple de sels $Be\,S\,O_4\,4\,H_2O$ et $Be\,Se\,O_4\,4\,H_2O$, étudié par M. Topsoë [3]). De ses séries expérimentales (*c*) et (*b*) il ressort, en effet, que les deux espèces de cristaux limites contiennent environ 12 et 20% de molécules $Be\,Se\,O_4$, tandis qu'il résulte de la teneur primitive de la solution (*b*) que la solution qui peut exister en présence des deux espèces contient en $Be\,Se\,O_4$ plus de 25% du nombre total des molécules. On a donc $y > x_2 > x_1$ et la relation entre y et x doit être de la forme qui est représentée dans la fig. 8. Un examen plus approfondi aurait donc montré que, la solution continuant à être évaporée, les cristaux tétragonaux à environ 12% $Be\,Se\,O_4$ se transformaient en cristaux rhombiques avec environ 20% $Be\,SeO_4$. La série expérimentale (*a*) s'accorde avec la fig. 8, en tant que, pour une valeur y plus grande que celle qui correspond au point C, on n'obtint que des cristaux mixtes rhombiques, à $x < y$. L'accroissement de la valeur x avec les progrès de l'évaporation, tel que l'exige la courbe CP, n'a toutefois pas été prouvé définitivement.

D'après les anciennes observations de Rammelsberg, il faut probablement ranger aussi dans la catégorie 5 les couples de sels formés par $Zn\,S\,O_4\,7\,H_2O$ avec les sulfates de *Fe*, *Mn*, *Cu*, et par $MgSO_4 7H_2O$ avec les sulfates de *Cu* et de *Mn*. Ce qui me porte à le croire, c'est que, avec quelques-uns de ces couples, il se formait d'abord uniquement des cristaux mixtes de l'une des deux formes, et ensuite uniquement des cristaux mixtes de l'autre forme; en outre, dans

---

[1]) *Zeitschr. f. physik. Chem.* 3, 542.
[2]) *Zeitschr. f. physik. Chem.* 4, 600.
[3]) *Wiener Ak. Ber.* (2) 66, 9.

tous ces exemples, la composition de la seconde espèce de cristaux mixtes ne restait pas constante lors de l'évaporation ultérieure de la solution, comme le cas 4 l'exigerait: au contraire, dans ces cristaux, la proportion du sel le plus soluble augmentait toujours, conformément à ce qui résulte de la courbe $C\ P$ de la fig. 8. Que les deux espèces de cristaux limites existaient pendant quelque temps ensemble, et que pendant ce temps la solution conservait une composition constante, pour laquelle $y > x_2 > x_1$, voilà, toutefois, ce qui n'a été démontré dans aucun de ces exemples. De nouvelles recherches seraient donc très opportunes.

Tandis que les corps isomorphes peuvent offrir, quant à leur composition, aussi bien une série continue qu'une série interrompue, il est probable que chez les corps isodimorphes la série discontinue est seule possible. En effet, la concentration des deux éléments dans la solution sera nécessairement, pour les deux espèces de cristaux, une autre fonction de leur composition; il est donc très improbable que ces deux concentrations, pour une même composition des deux espèces de cristaux, acquièrent jamais une même valeur. Et quand ce cas extrême se présenterait chez quelques corps, il n'en resterait pas moins que toutes les courbes considérées, qui sont des fonctions de x, se rencontreraient, pour la valeur de x qui correspond à cette composition égale, sous un angle.

Il y a encore à se demander si, chez les cristaux mixtes qui présentent une lacune, les cas 4 et 5 sont seuls possibles. Comme, dans le cas 4, la pression osmotique de la solution qui peut exister à côté des deux cristaux mixtes limites est un maximum, on serait peut-être tenté de croire que cette pression pourrait être aussi un minimum, analogue à celui dont il a été question pour la série continue des mélanges. Mais, ici, ce cas n'est pas possible. Pour qu'il le fût, la ligne $B\ C$ de la fig. 5 devrait être située au-dessous des points A et D, et, des deux branches latérales $A\ B$ et $C\ D$, la première serait descendante, la seconde ascendante.

Au point B on aurait par conséquent $y < x_1$, au point C, $y > x_2$. Or, les deux valeurs y sont égales, et $x_2 > x_1$; le cas supposé ne saurait donc se produire. Toutefois, si aux points B et C les directions des branches latérales qui se relient à la droite $B\ C$ ne peuvent être autres que celles indiquées dans les fig. 5 et 7, cela n'exclut pas la possibilité que ces branches curvilignes continues présentent encore un maximum ou un minimum. Dans la fig. 5 il pourrait encore y avoir un minimum sur chacune des deux branches; dans la fig. 7, un minimum sur $A\ B$ et un maximum sur $C\ D$. De tels cas seraient donc des combinaisons des cas 4 et 3, ou du cas 5 avec 2 ou 3. Jusqu'ici on n'en connaît pas d'exemples, pas plus que des cas 2 et 3 isolés. Des recherches attentives nous permettront seules d'en découvrir, si toutefois ils existent [1]), et l'étude scrupuleuse des changements que la composition des solutions éprouve au cours de l'évaporation pourra alors éclaircir ces relations compliquées.

L'influence de la température offre également encore un large champ d'exploration. Il est à prévoir que, si le mélange solide se forme avec dégagement de chaleur, la miscibilité diminuera quand la température s'élève, et inversement.

---

[1]) De pareilles combinaisons se rencontrent très certainement dans les mélanges de liquides. C'est ainsi que la courbe de la pression des mélanges de H_2O avec HCl ou HBr présentera indubitablement la combinaison de 3 avec 4 ou 5, selon que la tension de la vapeur des deux couches est plus grande ou plus petite que celle de HCl (HBr) pur.

LA SOLUBILITÉ DES CRISTAUX MIXTES DE $KClO_3$ ET $TlClO_3$.

PAR

H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM.

Quelques faits, dont l'importance ressort des considérations théoriques précédentes, ont été établis par l'étude du couple de sels isomorphes $KClO_3$ — $TlClO_3$.

M. Retgers [1]) a le premier attiré l'attention sur l'isomorphisme de ces sels; de nouvelles recherches, entreprises par lui à ma demande, l'ont pleinement confirmé.

Le $KClO_3$ fut purifié par une nouvelle cristallisation. Le $TlClO_3$ fut préparé comme il suit. Du thallium pur fut dissous à chaud dans l'acide sulfurique; les cristaux de Tl_2SO_4 formés pendant le refroidissement furent dissous dans l'eau et la solution précipitée par $Ba(OH)_2$; le petit excès de $Ba(OH)_2$ fut écarté par l'acide carbonique.

Avec la solution de $TlOH$, ainsi obtenue, on neutralisa de l'acide chlorique pur. Le précipité cristallin de $TlClO_3$ fut encore soumis à une couple de nouvelles cristallisations. Pour les expériences de solubilité, des solutions des deux sels étaient mêlées en diverses proportions, puis le liquide était évaporé, en vue de la cristallisation. Cela se faisait avec beaucoup de précaution, de manière que, d'une solution d'environ 1 litre, il ne se déposât, par refroidissement jusqu'à 10°, pas

---

[1]) *Zeitschr. f. physik. Chem.*, 5, 449, 1890.

plus de 1 à 2 grammes de cristaux. Cette cristallisation ne se produisait jamais qu'après un certain temps. Les cristaux étaient ensuite laissés, à 10°, durant quelques jours (deux au moins), en contact avec la solution, qu'on agitait fréquemment. Les matras contenant la solution étaient plongés dans un très grand bain d'eau, dont la température était soigneusement maintenue à 10°.

Par la cristallisation lente et le contact prolongé avec la solution, je voulais faciliter l'établissement de l'équilibre entre la solution et les cristaux mixtes, tant pour la quantité que pour la composition de ces derniers. Au bout de quelques jours, une partie de la solution était évaporée à sec, pour déterminer la proportion totale des deux sels, et dans une autre partie de la solution le thallium était précipité par *KJ*, puis le *Tl J* pesé sur le filtre desséché [1]). Quant aux cristaux, ils étaient recueillis et séchés sur du papier à filtre lisse, ce qui, à cause de leur pesanteur, réussissait très bien, comme on s'en est assuré par le fait qu'après une dessiccation à plus de 100° ils n'ont jamais perdu plus de 1 mg. de leur poids. Cela prouvait, en même temps, qu'il n'y avait pas d'inclusions d'eau-mère dans les cristaux. Dans les cristaux pesés, le *Tl* était de nouveau dosé comme *Tl J*. Le tableau ci-joint fait connaître les résultats.

Nos. I et XI sont les solutions pures des deux sels. De VII — X, il se déposa des cristaux écailleux du type $K\ Cl\ O_3$, de II—IV, des cristaux beaucoup plus petits du type $Tl\ Cl\ O_3$, qui est plus aciculaire. Ces derniers sont en outre beaucoup plus lourds et peuvent être distingués des premiers à l'oeil nu. De V il se forma des cristaux des deux espèces. Après

---

[1]) Par des essais de contrôle, je me suis convaincu que cette méthode est très exacte. Mais, pour que le dosage réussisse, il est nécessaire de précipiter la solution à chaud, avec un excès de *KJ*, de chauffer jusqu'à ce que le précipité, d'abord rouge et floconneux, soit devenu jaune pur et granuleux, et de filtrer après refroidissement.

Numéro d'ordre.	Poids spécif. de la solution.	1 Litre de la solution contient: Grammes. $Tl\,Cl\,O_3$	$K\,Cl\,O_3$	molécules (en mg.) $Tl\,Cl\,O_3$ c_1	$K\,Cl\,O_3$ c_2	$c_1 + c_2$	$y = \frac{c_2}{c_1 + c_2}$	Prop. centés. des molécules de $KClO_3$ dans les cristaux mixtes.
I	1,0210	25,637	—	89,14	—	89,14	0	0
II	1,0222	19,637	6,884	68,27	56,15	124,42	45,13	2,00
III	1,0278	12,001	26,100	41,73	212,89	254,62	83,61	12,61
IV	1,0338	9,036	40,064	31,42	326,79	358,21	91,23	25,01
V	1,0359	7,885	46,497	27,42	379,26	406,68	93,26	36,30 97,93
VI	1,0360	7,935	46,535	27,60	379,57	407,17	93,22	
VII	1,0357	6,706	46,410	23,32	378,55	401,87	94,20	99,28
VIII	1,0363	6,723	47,109	23,37	384,25	407,62	94,27	99,60
IX	1,0345	4,858	47,312	16,89	385,91	402,80	95,81	99,62
X	1,0330	2,769	47,134	9,63	384,46	394,09	97,56	99,67
XI	1,0330	—	49,925	—	407,22	407,22	100	100

les avoir éloignés, on continua d'évaporer la solution. De nouveau il se déposa des cristaux mixtes des deux espèces, après quoi la solution restante présentait la composition VI. Celle-ci est sensiblement identique à la précédente. Cela ne pouvait provenir que de ce que les cristaux déposés, pris dans leur ensemble, avaient la même composition que la solution. En effet, on trouva que dans ces cristaux le $K\ Cl\ O_3$ formait 93,8 % de la quantité totale des sels exprimée en molécules (contre 93,22% dans la solution). Si l'on songe qu'à cause de la pesanteur des cristaux du type $Tl\ Cl\ O_3$ il en reste toujours quelque peu dans la solution, l'accord est frappant. Les cristaux déposés de V fournirent également, pour $K\ Cl\ O_3$, une proportion totale de 93,6 %. La solution VI fut évaporée encore une fois, pour obtenir une nouvelle portion de cristaux mixtes des deux espèces, lesquels cette fois, après avoir été soigneusement débarrassés de l'eau-mère, furent séparés l'un de l'autre au moyen de l'iodure de méthyle et de la benzine [1]). Cette séparation se fit d'une manière très facile et très nette; on écarta seulement quelques paillettes cristallines d'un poids spécifique moyen; les cristaux les plus lourds contenaient 36,3% les plus légers 97,93 % de $K\ Cl\ O_3$.

En représentant graphiquement le rapport entre y et x, on obtient une figure tout à fait analogue à la fig. 6 (*p.* 164). Dans celle-ci, on a maintenant $O\,b = x_1 = 36{,}3$, $B\,b = C\,c = 93{,}24$, $O\,c = x_2 = 97{,}93$. Nous avons donc un exemple du cas 4. La série des mélanges offre une très grande lacune, de 36,3 à environ 98 %. La droite $B\,C$ est donc très longue. Elle est aussi située très haut, car la solution qui peut exister avec les deux cristaux limites contient, relativement à $Tl\ Cl\ O_3$ une très forte proportion de $K\ Cl\ O_3$ ($y = 93, 24$). La première espèce de cristaux mixtes (0 — 36, 3% $K\ Cl\ O_3$) prend naissance dans des solutions qui sont beaucoup plus riches en $K\ Cl\ O_3$

---

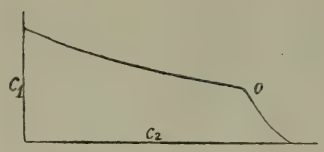
[1]) D'après la méthode de M. Retgers.

que les cristaux, et par suite la courbe $A\,B$ s'élève très rapidement. La seconde espèce de cristaux mixtes n'est possible qu'entre des limites de composition très étroites (environ 98 — 100 %). Ils se forment dans des solutions qui contiennent moins de $K\,Cl\,O_3$ qu'eux-mêmes. Des deux côtés on doit donc arriver, par le dépôt successif de cristaux, à la même solution, celle qui donne les deux cristaux limites. Cette solution alors ne change plus de composition, comme nous l'avons démontré plus haut.

L'accord parfait avec le cas 4 implique aussi que la courbe de la pression osmotique des solutions saturées doit avoir la forme de la fig. 5 (page 164). Ce contrôle n'est pas possible pour le moment. Si, au lieu de la courbe de la pression osmotique, on prend celle de la concentration totale de la solution $(c_1 + c_2)$, on voit par le tableau que cette valeur croît très fortement de $x = 0$ jusqu'à $x = 36{,}3$. Entre $x = 36{,}3$ et $x = 97{,}93$, la solution reste invariablement à la teneur de 407 molécules. Pour $x = 100$, on a également $c_2 = 407$. Entre $x = 98$ et $x = 100$, la valeur de $c_1 + c_2$ paraît un peu incertaine, les nombres changeant irrégulièrement. Il semble en résulter que l'équilibre final des cristaux mixtes qui contiennent si peu de $Tl\,Cl\,O_3$ ne s'établit pas facilement.

En tout cas, la petite branche curviligne $C\,D$ s'éloignera très peu de la droite $B\,C$ Mais, avec des différences si minimes, la courbe de la concentration totale ne permet pas de décider si la partie $C\,D$ de la courbe de la pression osmotique s'élève ou s'abaisse.

Il résulte encore du tableau, que la concentration de l'un des éléments dans la solution diminue régulièrement à mesure que croît la proportion du second élément dans les cristaux mixtes et dans la solution Si l'on représente graphiquement la relation entre c_1 et c_2, on obtient deux courbes, comme dans la fig. 9, qui se rencontrent en un point O sous un angle obtus. Le point O correspond à la composition de la solution qui peut exister en présence des deux cristaux limites.



Comme les cristaux mixtes, dont la solubilité est exprimée par les deux valeurs c_1 et c_2, ne forment pas une série continue, il va sans dire que la relation entre c_1 et c_2 ne peut pas non plus être continue, mais qu'un changement subit de direction doit avoir lieu au point O.

Pour contrôler l'existence d'une relation numérique entre la composition de la solution solide et celle de la solution liquide, on devrait d'abord connaître l'état moléculaire des sels dans la solution. Or, dans les derniers temps, il a été plus d'une fois affirmé que le degré d'ionisation dans la solution se laissait beaucoup mieux déduire d'expériences sur la solubilité que du pouvoir conducteur électrique [1]) En admettant donc que la dissociation de $KClO_3$ et de $TlClO_3$ s'accorde avec celle de $TlNO_3$, qui a été déterminée par M. Noyes au moyen d'expériences de solubilité, on pourrait calculer aussi la proportion de molécules normales dans la solution des cristaux mixtes.

D'après M. Nernst [2]), l'état d'ionisation de deux sels avec ion de même nom, est semblable à celui qui correspond à la concentration totale. Or, dans la solution de $KClO_3 + TlClO_3$, $c_1 + c_2$ varie de 0,089 à 0,407 molécules (en grammes) par litre. Le tableau de Noyes [3]) donne pour $TlNO_3$ le degré de dissociation entre les concentrations 0,016 à 0,15. A l'aide, toutefois, de son tableau de solubilité VI (*l. c.*, p. 259) et d'une interpolation graphique pour les concentrations allant de 0,15 à 1,0, on peut aussi calculer le degré de dissociation jusqu'à la concentration 0,4. Au moyen de ces valeurs d on a calculé, dans le tableau qui suit, le nombre c_2 $(1 - d)$ des molécules

---

[1]) Noyes, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 6, 249, 260, etc.
Nernst, *Ibid.* 8, 123.

[2]) Nernst, *Ibid.* 4. 381.

[3]) *Ibid.* 6, 259.

normales $K\,Cl\,O_3$ dans la solution des cristaux mixtes du type $Tl\,Cl\,O_3$.

$c_1 + c_2$	d	c_2	$c_2(1-d)$	x	$1000\,\frac{c_2(1-d)}{x}$
0,124	0,70	0,056	0,0168	2,00	8,4
0,255	0,59	0,213	0,0873	12,61	6,9
0,358	0,53	0,327	0,1536	25,01	6,1
0.407	0,50	0,379	0,1895	36,30	5,2

La dernière colonne donne le rapport entre la concentration des molécules normales $K\,Cl\,O_3$ dans la solution et la teneur des cristaux mixtes à 0 — 36,3 % de molécules $K\,Cl\,O_3$. Ce rapport n'est pas constant; nous ne pouvons donc pas conclure voir (p. 154) que dans la solution solide $K\,Cl\,O_3$ se trouve à l'état de molécules normales.

La non-constance peut toutefois tenir à ce que les dernières concentrations x du mélange solide sont déjà très grandes, et, en seconde lieu, à l'incertitude des valeurs d de la solution. A cause de cette incertitude, je n'ai pas communiqué le calcul qu'on peut faire, d'après la formule (3), pour l'abaissement de la solubilité de $Tl\,Cl\,O_3$ dans les expériences rapportées plus haut; bien qu'il en resulte que cet abaissement est plus grand qu'on ne pourrait l'inférer seulement de l'influence exercée par le second élément dans la solution. Si l'on admettait des molécules doubles dans la solution solide, on aurait, selon M. van 't Hoff (voir p. 155),

$$\frac{c_2{}^{1+d}}{x^{\frac{1}{2}}} = k \text{ ou } \frac{c_2{}^{2(1+d)}}{x} = k.$$

D'après cette dernière formule, toutefois, l'accord serait précisément le plus défectueux pour les concentrations les plus faibles. Les recherches précédentes n'ont donc pas encore pu

fournir un appui expérimental à l'hypothèse de M. Van t' Hoff sur l'analogie entre les solutions solides et les solutions liquides. L'étude d'autres couples de sels, présentant, si c'est possible, une série de mélanges plus complète, jettera sans doute plus de jour sur cette question.

LEIDEN, Labor. de Chim. inorg. de l'Université.

SUR

L'ÉQUILIBRE DE L'IODURE DOUBLE DE POTASSIUM ET DE PLOMB AVEC SA SOLUTION AQUEUSE,

PAR

F. A. H. SCHREINEMAKERS.

Jusqu'à 1887, une grande obscurité régna sur les lois de solubilité pour les sels qui forment des sels doubles.

Dans cette année, les travaux de M. Bakhuis Roozeboom sur l'astrakanite ne donnèrent pas seulement la clef pour l'interprétation des divers équilibres possibles entre les deux sels constituants de ce corps, mais lui permirent en même temps d'en déduire les lois générales de la solubilité des sels doubles.

Il constata qu'en général quatre équilibres sont possibles entre la solution et les sels solides:

1e. Solution saturée avec les deux sels simples A et B.
2e. „ „ „ le sel double et A.
3e. „ „ „ „ „ „ et B.
4e. „ „ „ „ „ „ seul.

Le premier système, d'un côté, et le second et le troisième, de l'autre, ne sont possibles qu'au-dessus et au-dessous d'une température de transformation déterminée.

Le quatrième système donne à température constante une série continue de solutions, entre les limites données par les solutions des systèmes 2 et 3. Un cas particulier peut se présenter, quand la solution contient les sels A et B dans la même proportion que le sel double.

Une telle solution n'est possible, que s'il existe une température au-dessus ou au-dessous de laquelle la proportion A: B dans la solution 2 surpasse celle dans le sel double, et de même la proportion B: A pour la solution 3. Au-dessus ou au-dessous de cette température, le sel double peut se dissoudre dans l'eau sans décomposition.

M. Bakhuis Roozeboom a encore mis en lumière que ces phénomènes donnent une éclatante confirmation à la *„règle des phases"* de M. Gibbs, dont il a le premier développé la signification pour la classification et l'interprétation des phénomènes de l'équilibre chimique dans les divers systèmes hétérogènes. [1]) Ainsi, dans les équilibres susdits, où trois substances sont en présence (deux sels et eau), celles-ci ne peuvent produire à chaque température un équilibre déterminé, que si quatre phases sont présentes. La confirmation expérimentale de la règle des phases, donnée par l'astrakanite, permit non seulement d'entrevoir les équilibres possibles pour d'autres sels doubles, mais procura en même temps une meilleure interprétation des équilibres si compliqués entre d'autres systèmes de trois substances, spécialement les combinaisons des sels avec des acides ou avec des bases. [2])

En outre, M. Bakhuis Roozeboom développa la signification „du point quintuple", c'est-à-dire du point qui, dans la construction graphique des températures (t) et pressions (p) corrélatives des divers équilibres, indique les valeurs uniques de p et t pour lesquelles cinq phases (sel double, deux sels simples, solution, vapeur) peuvent coexister. Il démontra de

---

[1]) *Recueil. Trav. Chim. P.B.* 6, p. 262—303 (1887). *Zeitschrift f. physik. Chemie* 2, p. 469 (1889.)

[2]) Les combinaisons solides susdites, auxquelles appartient aussi la grande classe des combinaisons des chlorures avec $H\ Cl$ et H_2O, pourront donc entrer en équilibre avec une solution et une vapeur de composition variée. Leur composition à la temperature donnée ne sera complètement déterminée, que quand une seconde combinaison solide, ou une seconde couche liquide, se sera déposée. Comparer *Recueil* 6, p. 289—292.

quelle manière cinq courbes d'équilibre, appartenant aux systèmes de quatre phases, doivent se rencontrer, et comment les divers modes de cette rencontre décident 1° de la transformation qui a lieu dans ce point quintuple entre les cinq phases, 2° des limites d'existence du sel double aux deux côtés de ce point.

Par cet exposé, fondé sur les expériences, fut élucidée la conduite différente de ces sels doubles, dont MM van 't Hoff, van Deventer, Reicher, et Spring avaient déjà déterminé les températures de transformation. [1])

Les recherches postérieures de M.M Meyerhoffer, Vriens et Trevor ont pleinement confirmé les vues de M. Roozeboom, et les ont amplifiées sur quelques points particuliers. Ainsi, M. Meyerhoffer n'a pas observé une transformation des deux sels constituants en sel double dans les systèmes existant entre $Cu\,Cl_2$, $K\,Cl$ et H_2O, mais bien une transformation d'un sel double en un autre sel double.

Il a démontré, en outre, qu'il existe alors non seulement quatre solutions limites, qui sont saturées pour chaque sel double en présence de chaque composant, mais encore une cinquième solution, qui est saturée pour les deux sels doubles. Il a indiqué aussi, clairement, la rencontre des courbes de solubilité en deux points quintuples. M. Vriens, à son tour, a déterminé les courbes de tension pour tous ces systèmes, et, de plus, la courbe de tension pour les deux systèmes, formés par trois corps solides et la vapeur d'eau, qui se rencontrent aux deux points quintuples avec les systèmes susdits. En outre, M. Vriens démontra que le cours des deux courbes d'équilibre pour les systèmes de trois corps solides et vapeur concordait avec celle qu'il calcula au moyen de la chaleur de transformation.

Finalement, les deux auteurs ont constaté que les changements brusques de direction, subis par les courbes de tension

---

[1]) *Zeitschrift f. physik. Chemie*, I, 170, 220, 227 (1887).

et de solubilité dans les points quintuples, résultent nécessairement des changements des phases du système, et en même temps de la chaleur de transformation et du changement de volume. Les vues que M. Bakhuis Roozeboom avait développées sur le point quintuple en furent confirmées de la manière la plus éclatante

Les travaux de M. Trevor [3]) n'ont rien ajouté de nouveau à nos connaissances sur la solubilité des sels doubles, en tant que le cas de l'astrakanite, examiné par M. Bakhuis Roozeboom, était suffisamment simple et typique, et que la conduite du sulfate de potassium et de cuivre ressemble beaucoup à celle de l'astrakanite. Pourtant, M. Trevor a le mérite d'avoir constaté exactement qu'aucun des composants, si grand qu'en soit l'excès, n'est à même de chasser complétement l'autre composant de la solution, vu que la composition des deux solutions limites est parfaitement indépendante de la quantité du sel solide présent. Il en résultait que les conclusions de M. Rüdorff, qui avait examiné le même cas, étaient erronées, ce que d'ailleurs M. Bakhuis Roozeboom [4]) et, après lui, aussi M. Meyerhoffer avaient déjà démontré. Ce sel double obéit donc, lui aussi, à la loi des phases. Cependant, M. Trevor n'en fait pas mention ; il relève seulement la concordance avec le principe posé en 1885 par M. Ostwald: „que la solubilité dépend de la nature du corps solide qui se trouve en contact avec la solution." Or, quant au nombre des équilibres de saturation possibles, ce principe mène aux mêmes conséquences que la „règle des phases" de M. Gibbs, sur laquelle M. Bakhuis Roozeboom, depuis 1886, a fondé ses recherches sur les équilibres dans les systèmes hétérogènes.

Quant aux conséquences du principe de M. Ostwald pour

---

[1]) *Zeitsch. f. physik. Ch.* 3, p. 336 (1889) et 5 p. 97 (1890).

[2]) " " " " 7, p. 194 (1891).

[3]) " " " " 7, p. 468 (1891).

[4]) *Recueil*, 6, p. 303 (1887), et *Zeitschrift f. ph. Ch.*, 2, p. 520 (1888).

les sels doubles, l'auteur ne les en a déduites qu'en 1889 (dans son „*Grundriss der allgemeinen Chemie*").

On peut donc dire que, par ces recherches, la conduite générale des sels doubles en présence de leurs solutions a été tirée au clair. Pourtant, il me semble d'un grand intérêt d'en étudier de nouveaux exemples. L'étude des rapports entre les phénomènes de la formation des sels doubles, ceux de leur décomposition, et ceux de leur transformation, laisse prévoir une si grande variété, — à cause des différences entre la teneur en eau des sels doubles et de leurs composants, entre le cours des courbes de solubilité, et entre les déshydratations possibles — que les cas typiques s'en dégageront seulement par des recherches étendues.

Ces considérations m'ont porté à étudier le sel double formé par l'iodure de potassium et l'iodure de plomb.

II. La Composition du sel double.

M. Ditte [1]) a publié l'analyse suivante du sel double:

	Trouvé.	Calculé pour $PbI_2 . 2KI$	Calculé pour $PbI_2 . KI$
Pb	26,32	26,19	33,09
I	64,25	63,98	60,66
K	10,10	9,82	6,25
	100,00	100,00	100,00
		Calculé pour $4H_2O$.	Calculé pour $2H_2O$.
H_2O	8,57	8,31	5,45

d'où M. Ditte a déduit la formule $PbI_2 . 2(KI) 4(H_2O)$.

En déterminant la teneur en eau des cristaux que j'avais préparés, je m'aperçus déjà que le chiffre de M. Ditte était trop fort (ce que j'attribuai à la difficulté d'obtenir des cristaux exempts d'eau mère) et j'instituai une recherche minutieuse sur le nombre des molécules d'eau que le sel double

[1]) 1881. *Ann. Ch. et Phys.* [5] 24 p. 226.

contenait (voyez plus bas). Quant à la composition du sel double anhydre, j'ai cru d'abord pouvoir me fier à l'analyse de M. Ditte, — d'autant plus que M. Berthelot [1]) aussi a donné la même formule, — jusqu'à ce qu'une communication de M. Ch. H. Herty [2]) m'eut appris que les nombres de M. Ditte sont entièrement inexacts (le chiffre du plomb est affecté d'une erreur de 7 %). M. Herty, en préparant le sel double de diverses manières et à plusieurs reprises, a toujours obtenu des nombres s'accordant avec la formule [3])

$$Pb\,I_2\,.\,KI\,.\,2\,H_2O.$$

D'accord avec M. Herty, et en suivant la méthode d'analyse décrite plus bas (page 191), j'ai trouvé:

(Analyse I). 1,0933 gr. perdirent 74,6 mgr. d'eau, et donnèrent 619,1 mgr. $Pb\,I_2$ et 64,4 $Pb\,S$ (= 124 mgr. $Pb\,I_2$):

Donc { 743,1 mgr. $Pb\,I_2$ / 275,6 „ $K\,I$ } . . . . . = 72,91 % $Pb\,I_2$.

Corrigé pour l'eau mère incluse d'après la méthode décrite plus bas (page 186) { 743,1 mgr. $Pb\,I_2$ / 266,9 „ KI } ... = 73,58 % $Pb\,I_2$

Calculé pour la formule $Pb\,I_2\,.\,KI$ . . . . . = 73,53 % $Pb\,I_2$

---

[1]) 1882. *Ann. Ch. et Phys.* [5], 29, p. 289.

[2]) Ce n'est que depuis un mois que j'ai pris connaissance du travail de de M. Herty, qui eut alors la bonté de m'envoyer sa thèse pour le doctorat; »*The double halides of lead and the alkali metals*" 1890. Baltimore Press of Isaac Friedenwald.

[3]) M. Herty a trouvé, en déterminant tous les éléments:

	Calculé.	Trouvé.
Pb	31,23	30,84
I	57,43	57,39
K	5,91	6,23
H_2O	5,43	5,47

En outre, il a déterminé vingt deux fois le plomb et l'eau dans les cristaux de onze préparations. Il a obtenu:

Pb. 30,1 jusqu'à 31,5 °/₀,
H_2O 5,1 jusqu'à 5,4 °/₀.

Je préparai les cristaux en me servant d'une solution chaude de PbI_2 et KI, qui ne déposa par refroidissement que le sel double pur, sans un de ses composants. Par un refroidissement très lent, je réussis à obtenir des aiguilles d'environ 2 cm de longueur. Elles furent pressées entre les feuilles de papier buvard. Je fis cinq déterminations de l'eau d'hydratation en chauffant les cristaux à 100°—120°.

Numéro de l'analyse.	Poids des cristaux mgr.	Perte en eau mgr.	Molécules H_2O sur 1 mol. $PbI_2.KI$	mgr. d'eau en plus ou en moins pour la formule à 2 H_2O.
II	206^3	14^4	$2{,}0^3$	$+\ 0^2$
III	684^3	39^2	$2{,}1^0$	$+\ 2$
IV	2891^4	170^2	$2{,}1^6$	$+\ 13^6$
V	2861^3	169^9	$2{,}1^9$	$+\ 15^1$
VI	734^6	37^9	1,9	$-\ 2^1$

L'analyse VI a rapport à des cristaux d'une dimension extraordinaire, qui, sous l'influence de petites variations de température, s'étaient développés durant un laps de trois mois, en séjournant dans une grande quantité de solution.

Ces nombres s'accordent avec la formule $PbI_2 . KI . 2\,H_2O$. Il faillait que les cristaux de II, III, IV, ainsi que ceux de I (page 183), très soyeux, renfermassent encore de l'eau mère. J'en ai déterminé la quantité. Qu'il me soit permis de développer brièvement la méthode dont je me suis servi, qui donne exactement la composition d'un hydrate, quand même il renferme de l'eau mère, et qui nous sert en même temps à rechercher s'il existe d'autres hydrates [1]).

En plaçant les cristaux dans une enceinte où de l'acide sulfurique de diverse concentration (à température constante)

---

[1]) Cette méthode m'a été communiquée par M. van Bemmelen, qui en fait usage dans ses recherches sur la différence entre les hydrates colloïdes et les hydrates cristallins.

maintient une tension de vapeur déterminée et constante, on peut déterminer la tension de vapeur minimum sous laquelle l'hydrate peut exister à cette température. Il faut que la solution saturée du sel ait une tension plus grande. Donc, si l'on expose des cristaux, renfermant de l'eau mère, dans un milieu où la tension de vapeur est maintenue égale à ce minimum (ou du moins au-dessous de la tension de vapeur de la solution saturée), l'eau mère s'évapore. On en peut déterminer aisément le poids (a). En déterminant ensuite exactement la composition de la solution saturée à cette T, on peut donc calculer le montant des matières dissoutes dans l'eau mère et étrangères au sel (ou en général à la substance analysée) — en notre cas l'excès de l'iodure de potassium (b) sur l'iodure double —. En soustrayant $a + b$ du poids original, on obtient le poids de l'hydrate pur.

En harmonie avec les énoncés précédents, j'observai *toujours, à* 15° *degrés*, que :

1. Dans un milieu saturé de vapeur le poids du sel augmente continuellement, parce qu'il se forme une solution.

Le sel se liquéfie peu à peu, puis se décompose graduellement avec dépôt de $Pb\,I_2$. La tension, cela va sans dire, reste toujours inférieure à celle de l'eau pure.

2. Au contraire, quand les cristaux sont exposés à l'air (dont la tension de vapeur pendant les expériences était d'environ 9 mm), ou en général à une tension de vapeur constante $<$ 12,6 mm de mercure et $>$ 3,6 mm, ils perdent de l'eau (a), s'ils contiennent de l'eau mère, et reviennent à un poids constant.

3. Exposés ensuite au vide de vapeur d'eau, ils perdent l'eau d'hydratation (b). Cette perte est égale à celle qu'ils subissent à 100°, ou au-dessus. Le sel double est devenu complètement anhydre, et d'une couleur jaune foncé.

4. Exposé à l'air de nouveau, le sel double reprend exactement cette eau (b) et redevient cristallin et jaune clair. Ensuite la tension de vapeur d'eau du milieu peut descendre jusqu'à

3,7 mm, sans que le sel hydraté perde une trace de son poids. Il est donc clair que la quantité *a* est l'eau mère, et la quantité *b* l'eau de combinaison.

5. En exposant les cristaux à une tension de vapeur constante de 0,65 mm, j'ai reconnu qu'il existe encore un hydrate inférieur. A une tension comprise entre 3,6 et 0,6 mm, le sel ne se déshydrate que jusqu'à une demi-molécule H_2O. Cette eau se dissocie sous une tension de vapeur d'eau comprise entre 0,6 mm et 0,0 mm.

La table suivante I contient les détails des observations susdites.

Table I.

Opérations successives *Température* 15°.	ANALYSE VII. Cristaux encore visiblement humides.		ANALYSE VIII. Cristaux plus secs.	
Poids des cristaux.	3606 mgr.		4347 mgr.	
Perte à l'air (tension de 9 mm) jusqu'à poids constant	— 768 „			
Perte sous tension constante de 8 mm jusqu'à poids constant			— 225 „	
Perte sous tension constante de 4 mm jusqu'à poids constant			— 1 „	
Perte à 100°	— 135 „		— 213 „	
Absorbé à l'air jusqu'à poids constant .	+ 136 „		+ 214 „	
Perte sous tension constante de 6,2 mm jusqu'à poids constant.	0 „			
Perte sous tension constante de 4,2 mm jusqu'à poids constant	0 „		± 0 „	
Perte sous tension constante de 3,4⁵ mm pendant 24 heures			— 12	
Absorbé sous tension constante de 3,7 mm pendant 24 heures			+ 2	
Perte sous tension constante de 2,6⁷ mm jusqu'à poids constant.	— 102⁵		— 151⁵	— 214 mgr.
Perte sous tension constante de 0,6⁵ mm jusqu'à poids constant	0	— 135 mgr.	0	
Perte sous tension constante de 0,0 mm jusqu'à poids constant.	— 32⁵		— 53	

Calculs.	ANALYSE VII. Cristaux encore visiblement humides.	ANALYSE VIII. Cristaux plus secs.
Analyse de la solution mère : 1 mol. d'eau contient :	0,059 moléc. K I 0,00042 moléc. Pb I_2	
D'après ces données on calcule :		
Poids du sel double *anhydre* avec K I inclus	2702^8 mgr.	3908 mgr.
Eau mère	768 mgr. = 42,6 mol. contient : 25,13 mol. K I et 0,0179 mol. Pb I_2	226 mgr. = 12,5 mol. contient. 0,740 mol. K I et 0,0053 mol. PbI_2
Dans la masse sèche se trouve K I libre.	2,495 moléc. (soustraction faite de 0,0179 mol. sel double) = 412^9 mgr. K I	0,735 mol. KJ (soustraction faite de 0,0053 mol. sel double) = 121^7 mgr. KI.
D'où résulte : poids du sel double anhydre pur	2290 mgr. = 3,66 moléc.	3786^3 mgr. = 6,05 moléc.
Eau d'hydratation	135 mgr. = 7.5 mol.	214 mgr. = 11,90 mol.
Rapport entre sel double et eau d'hydratation en molécules	$\frac{7,5}{3,66} = 1:2,05$	$\frac{11,93}{6.05} = 11,97.$
Rapport entre sel double et eau d'hydratation en molécules après exposition à tension constante de $0,6^5$ mm . .	1 : 0,49	1 : $0,48^6$

Calculé pour la substance de l'analyse VI (voir page 185) d'après l'eau que le sel double déshydraté avait reprise par exposition à l'air	1 : 1 96
Idem pour la substance de l'analyse II (page 185)	1 : 2,00

Les analyses VII, VIII, VI et II ont donné, à l'aide du calcul décrit plus haut:

Sur 1 moléc. de sel double $\left\{\begin{array}{ll} 2{,}05 & \text{moléc. } H_2O \\ 1{,}97 & \text{"} \\ 1{,}96 & \text{"} \\ 2{,}00 & \text{"} \end{array}\right.$

en moyenne $1{,}99^5$.

Il est donc prouvé, par tout ce qui précède, que le sel double a la composition:

$$PbI_2 . KI . 2\,H_2O$$

et que sa tension de vapeur à 15° est égale à 3,6—3,7 mm de mercure.

En outre, il peut exister un hydrate inférieur

$$(PbI_2 . KI)^2 . H_2O,$$

dont la tension de vapeur à 15° est encore au-dessous de 0,6 mm de mercure.

III. Déterminations des solubilités.

M. Ditte, dans son travail sur le sel double de PbI_2 et KI, déjà cité plus haut, a donné la composition de la solution aqueuse pour quelques températures, quand les phases solides sont représentées par le sel double et le composant PbI_2.

Lorsque, à la température ordinaire, on met le sel double en présence de l'eau, il se décompose, en déposant PbI_2, en même temps qu'une autre partie se dissout.

M. Ditte constata que, en augmentant la quantité du sel double, on obtient à la fin une telle composition du liquide, que l'excès du sel double n'est plus décomposé; il reconnut aussi que la composition de ce liquide est constante pour chaque température. Il a déterminé ces compositions entre les températures de 50° à 80°.

La cause de cette constance de composition est maintenant élucidée.

Nous avons dans ce système 3 composants (H_2O, PbI_2, KI) et 4 phases: (H_2O vapeur, liquide, sel double, PbI_2).

Cela constitue un équilibre hétérogène complet, et dans ce cas la composition du liquide doit être constante à chaque température, et varier avec la température.

M. Ditte, toutefois, n'a pas fait attention à ces systèmes; il n'a fait que chercher la composition des liquides qui ne décomposent plus le sel double.

Pour mieux connaître la nature de cet équilibre, il était nécessaire de compléter ses recherches, non pas seulement pour d'autres températures, mais aussi pour les autres systèmes formant un équilibre hétérogène complet.

Il y a deux systèmes d'équilibre hétérogène complet entre les corps: H_2O, PbI_2 et KI.

Système A. 3 composants: H_2O, PbI_2, KI.
4 phases: 1e vapeur (H_2O)
2e la solution
3e le sel double
4e PbI_2.

Système B. 3 composants: H_2O, PbI_2, KI.
4 phases: 1e vapeur (H_2O)
2e la solution
3e le sel double
4e KI.

J'ai déterminé la composition des solutions appartenant aux systèmes A et B à des températures très différentes.

J'obtins les solutions, nécessaires pour l'analyse, par des procédés différents.

Méthode A. A des températures au-dessous du point d'ébullition de la solution saturée, je préparai les solutions dans un flacon[1]), qui était chauffé dans un bain d'eau ou dans une solution de $CaCl_2$. Au moyen d'un tube ayant à peu

---

[1]) Dans ce cas, la solubilité n'est pas déterminée sous la propre tension de vapeur de la solution, comme dans les méthodes suivantes, mais sous la tension d'une atmosphère. La différence qui en résulte pour la composition de la solution est sensiblement nulle.

près la même température que la solution, on aspirait une petite quantité de celle-ci, qu'on faisait ensuite découler dans un petit flacon taré. Aux températures plus élévées la solution se solidifiait trop rapidement; il fallait donc la peser avec le tube, et la diluer ensuite avec de l'eau dans le flacon taré.

La quantité de l'eau était déduite de la perte en poids à 110°, puis le sel était mis en présence de l'eau; le KI se dissout entièrement, le PbI_2 en petite quantité. La solution était décantée à plusieurs reprises, après quoi le PbI_2 restant était séché et pesé dans le flacon taré.

La solution contenait alors tout le KI et un peu du PbJ_2. Le PbI_2 fut précipité comme PbS.

Ce précipité noir de PbS se formait quelquefois à l'instant; ordinairement la solution devenait d'abord brune et rouge, puis, après quelque temps (une fois après 2 heures), noire; ensuite, le PbS se précipitait. Ce PbS fut pesé avec le filtre séché, dont le poids était connu.

Pour m'assurer que tout le PbI_2 avait été précipité, et qu'il ne s'était pas formé de sels doubles de PbI_2 et PbS, je chassai le H_2S de la solution et je titrai à l'aide de KOH aq. (dans une partie de la solution) le HI qui s'était formé. Le PbI_2 est ainsi déterminé en deux parties: la plus grande quantité comme PbI_2, la plus petite comme PbS. Je titrai ensuite, d'après la méthode de Pisani, dans une autre partie connue de la solution le KI et le HI, après avoir neutralisé ce dernier par $CaCO_3$. Le HI étant connu, le KI l'est de même. On peut contrôler l'exactitude de cette méthode, parce que tous les composants ont été déterminés séparément. Par ex.:

poids total de la solution		3572,2	mgr.
H_2O		737,4	„
PbI_2		793,3	„
PbS . .	75,2 mgr.		
d'où PbI_2. . calculé. .		145,2	„
PbI_2 total . . .		938,5	mgr.

Pour contrôler la valeur de 145,2 mgr. iodure de plomb, je titrai l'acidité de la solution, après la précipitation du plomb. J'obtins 0,62 mol. *HI*, ce qui équivaut à 143 mgr. PbI_2. Il s'ensuit que le PbI_2 resté en solution avait été précipité intégralement comme *PbS*.

Dans une autre partie de la solution je trouvai (calculé pour la solution totale): 12,01 atomes *I*. De ceux-ci, 0,62 at. appartenaient au PbI_2; il reste 12,01—0,62 = 11,39 mol. pour le KI. Donc, 1890,8 mgr *KI*.

Trouvé en tout, dans 3572,2 mgr. de la solution:	H_2O	737,4	mgr.
	PbI_2	938,5	„
	KI	1890,8	„
		3566,7	mgr.

Différence: 5,5 mgr. en moins.

Méthode B. A des températures au-dessus du point d'ébullition, j'opérai avec des tubes fermés à la lampe, munis d'un rétrécissement, qui les divisait en deux compartiments presque égaux. Après avoir mis dans un de ces tubes des quantités connues d'eau, de PbI_2 et de *KI*, il était chauffé dans un bain de glycérine et agité continuellement. Les quantités de PbI_2 et *KI* étaient prises telles qu'il y avait encore du PbI_2, ou du *KI* en excès après formation du sel double. La solution et les corps solides se trouvaient dans l'une des deux parties du tube. Je déterminais ensuite la température à laquelle le sel double disparaissait entièrement et je versais une partie de la solution dans l'autre compartiment du tube, celui-ci restant plongé dans la glycérine. Pour cette manipulation je me servais d'une pincette spéciale, qui permettait de tourner horizontalement le tube, placé d'abord dans une position verticale. En opérant ainsi, j'obtenais l'avantage que le sel double avait disparu entièrement et n'offrait pas le danger de passer, à cause de sa grande finesse, avec la solution dans l'autre compartiment.

Je laissais le tube se refroidir dans le bain; je l'ouvrais, et

j'analysais la solution d'après la méth. A. Il reste toujours une petite erreur dans cette méthode, car la vapeur d'eau qui se trouve dans le vide du tube, se condense en partie après le refroidissement. Le volume libre du tube était ordinairement d'environ 8 cc. Quoique la tension de la vapeur n'ait pas été déterminée, elle ne peut être considérable, vu la grande quantité de PbI_2 et KI, qui est en solution. L'erreur est donc négligeable.

La solubilité du KI seul, à 165°, a été déterminée aussi de cette manière.

Méthode C. La densité de la solution peut devenir si grande que le KI surnage. Cela arrivait à des températures au-dessus de 175°, quand les phases solides étaient représentées par le sel double et KI. La densité du KI est environ 3; la densité de la solution est alors plus grande.

Dans ce cas, il était impossible de s'en tenir exactement à la méthode *B*. Je pris donc un tube qui, par rétrécissement, était divisé en deux compartiments *inégaux* , et j'introduisis les substances, après les avoir pesées, dans le plus grand.

La quantité des composants était choisie de telle façon, que le grand compartiment n'était pas entièrement rempli (autrement, on n'aurait pu agiter le tube), mais que la solution formée fût plus que suffisante pour remplir le petit.

J'opérai alors d'après la méthode *B*, dans un bain de glycérine; à cela près que, aussitôt que le sel double fut disparu et qu'il n'y eut plus comme phase solide que le KI, je renversai le tube dans le bain. Le petit compartiment se remplit entièrement de solution, et le KI surnageant resta avec une autre partie de la solution dans le grand compartiment. Un refroidissement d'environ 8° suffit pour faire cristalliser tout à coup une telle masse du sel double, que le rétrécissement (qui dans ce but avait éte pris très étroit) s'obstrua. Le KI, qui se déposa de la solution ne put maintenant s'échapper, et la solution, dans le petit compartiment ne varia plus sa composition, et put être analysée après refroidissement.

Je n'ai fait qu'une seule analyse suivant cette méthode, pour connaître la teneur en KI de la solution à 241°.

La teneur en PbI_2, trouvée en même temps, (499,9 mol. PbI_2 sur 1000 mol. H_2O) s'accorde fort bien avec celle fournie par la méthode E (497 mol. PbI_2), ce qui prouve que la détermination avait réussi.

Méthode D. En acceptant la formule donnée par M. Ditte pour l'iodure double, il résultait des solubilités trouvées pour les systèmes A et B, que le sel double serait soluble sans décomposition entre deux limites de température. Dans cette supposition, la méthode D a été employée pour déterminer la solubilité du sel double seul. J'introduisais dans un tube des quantités connues de PbI_2 et KI, ayant entre elles le rapport moléculaire 1 : 2 [1]), puis une quantité connue d'eau.

Après avoir fermé le tube, on le chauffait dans un bain de glycérine jusqu'à ce que le sel double, qui s'était formé, disparût. On trouvait ainsi la température à laquelle une solution en équilibre avec le sel double seul avait la composition du mélange initial. Seulement, cette solution ne présentait pas le même rapport $\frac{KI}{PbI_2}$ que le sel double, mais un rapport deux fois plus grand. Une seule détermination fut faite avec un autre rapport.

Méthode E. Aux températures de 218°, 242° et 250°, j'opérai comme d'après la méthode D, en partant d'un mélange des deux iodures dans le rapport $\frac{KI}{PbI_2} = 2$.

A ces températures, toutefois, un tel mélange ne se trans-

---

[1]) En prenant pour point de départ le sel double préformé et de l'eau, j'aurais découvert qu'il n'est pas soluble sans décomposition dans l'intervalle de température dans lequel la méthode D a été employée, et qu'ainsi ses deux composants ne présentent pas le rapport $\frac{KI}{PbI_2} = 2$. Mais la difficulté d'obtenir des cristaux d'iodure double exempts de liqueur mère, et ma confiance trop grande dans l'analyse de M. Ditte, m'avaient fait préférer la pesée des composants eux-mêmes.

forme plus intégralement en sel double et dissolution, mais une partie du KI reste en excès comme phase solide et surnage. Je déterminai la température à laquelle le sel double disparaissait; alors il n'y avait plus que le KI comme phase solide, mais un peu au-dessous de cette température la solution était en équilibre avec les phases solides: sel double et KI.

La concentration du liquide en PbI_2 à cette température est alors connue, parce que le PbI_2 introduit est entré entièrement en solution.

Cette méthode pourrait encore servir à trouver la concentration du KI dans les solutions du système A. Je l'ai employée pour ce système à 189°, 194° et 207°. Elle a l'avantage d'exiger moins de temps que les méthodes *B* ou *C*, et pour cette raison elle reste la seule qui soit praticable aux températures élevées, où le PbI_2 attaque lentement le verre.

Composition des solutions.

A *Présents:* Sel double et iodure de plomb — comme phases solides.

T	Dissous dans 1000 gr. H_2O.		Dissous dans 1000 mol. H_2O		Analysé d'après la méthode:
	gr. PbI_2	gr. KI	mol. PbI_2	mol. KI	
5°	—	163	—	17.6	*F*[1])
10°	—	191	—	20.6	*F*
15°	2	217	0.08	23.4	*F*
20°	9	260	0.3	28.2	*F*
23°	10.4	275	0.4	29.8	*F*
28°	25	325	0.9	35.2	*F*
31°	29	359	1.1	39 0	*F*
39°	45	449	1.8	48.6	*F*
59°	188	645	7.3	79.8	*F*
67°	255	751	9.9	81.4	*F*
80°	731	1186	28.5	128.6	*F*
80°	569.9	976.4	22.2	105.8	*A*
104°,5	1411	1521	55.1	165.0	*A*
120°	2151	1812	83.9	196.4	*B*
137°	2874	2097	112.2	227.6	*B*
175°	5603	2949	218.7	319.8	*B*
189°	—	3339	—	362	*E*
194°	—	3764	—	408	*E*
207°	—	4750	—	515	*E*

[1] Les analyses indiquées par *F* appartiennent à M. Ditte. Comparer *Ann. de Ch. et de Ph.*, 1881, (5) 24. p. 226.

B *Présents*: Sel double et iodure de potassium comme phases solides.

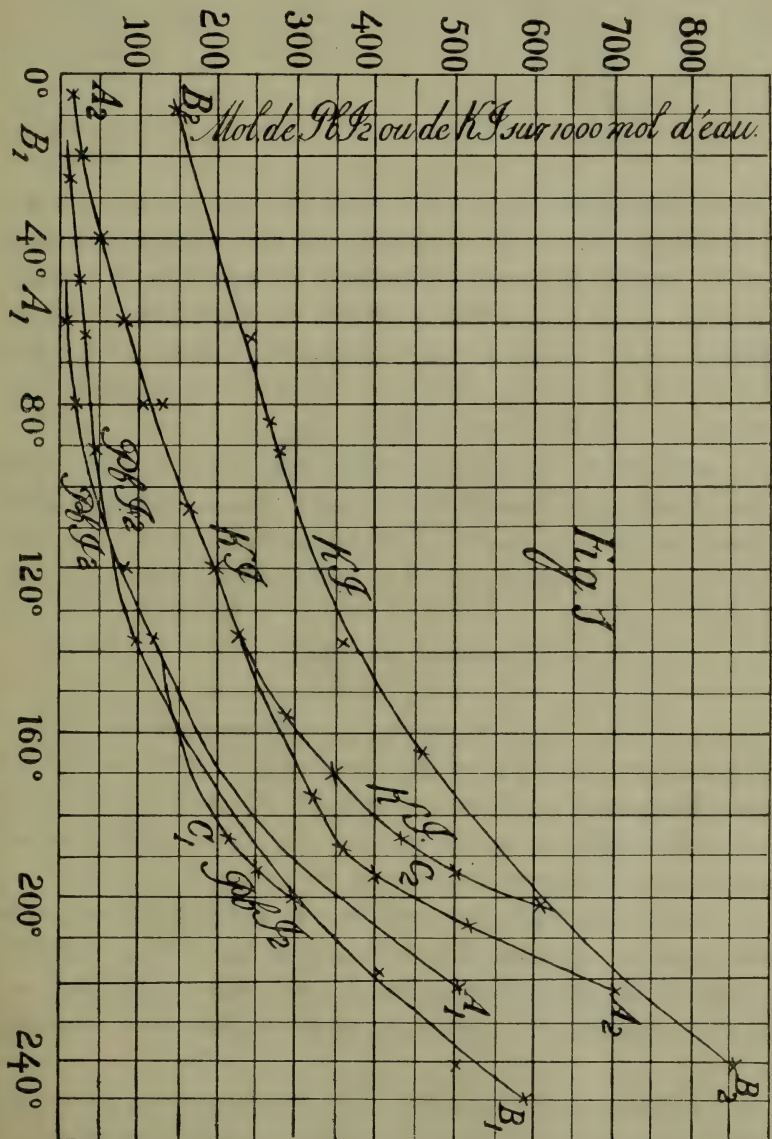
T	Dissous dans 1000 gr. H_2O		Dissous dans 1000 mol. H_2O		Analysé d'après la méthode.
	gr. PbI_2	gr. KI	mol. PbI_2	mol. KI	
9°	96.6	1352	3.77	146.6	*A*
13°	114.3	1384	4.46	150.1	*A*
23°	186.3	1510	7.27	163.6	*A*
50°	526.7	1906	20.56	206.6	*A*
64°	789.3	2161	30.8	234.4	*A*
83°.5	1108.6	2434	43.2	263.8	*A*
92°	1273	2566	49.7	278.6	*A*
137°	2382	3278	93	355.4	*B*
165°	4187	4227	163.4	458.2	*B*
218°	10303	—	402.3	—	*E*
241°	12803	7998	499.9	867.2	*C*
242°	12749	—	497.8	—	*E*
250°	15264	—	596	—	*E*

C. Solubilité du sel double seul.

T	Dissous dans 1000 mol. H_2O		Analysé d'après la méthode.
	mol. PbI_2	mol. KI	
157°	141.07	282.14	*D*
172°	175.5	351.	*D*
186°	213.7	427.4	*D*
194°	250.6	501.2	*D*
201°	306	612.	*D*
223°	500	703.	*D*

IV. Courbes de solubilité et Déductions.

Pour résumer les résultats des analyses et en tirer des conséquences, nous allons les représenter graphiquement.



La fig. 1 donne les compositions des solutions, KI et PbI_2 calculés en molécules dissoutes dans 1000 mol. H_2O.

La	courbe	A_1	donne	le	nombre	de	mol.	PbI_2	dans la solution du système A.
„	„	A_2	„	„	„	„	„	KI	
„	„	B_1	„	„	„	„	„	PbI_2	dans la solution du système B.
„	„	B_2	„	„	„	„	„	KI	
„	„	C_1	„	„	„	„	„	PbI_2	dans la solution du sel double seul.
„	„	C_2	„	„	„	„	„	KI	

Entre les limites des expériences, ni les courbes A_1 et A_2, ni les courbes B_1 et B_2, ne présentent de point d'intersection, mais la courbe A_2 reste entièrement au-dessus de A_1, et B_2 au-dessus de B_1; la solution saturée de sel double et de KI renferme donc un plus grand nombre de molécules KI que de PbI_2, et la solution saturée de sel double et de PbI_2 également plus de KI que de PbI_2.

Le sel double renfermant nombre égal des deux molécules, il en résulte que dans toute l'étendue des températures des expériences le sel double porté en présence de l'eau se décomposera en déposant du PbI_2. Généralement, trois cas se laissent concevoir:

le sel double dépose du PbI_2
„ „ „ „ „ KI
„ „ „ se dissout sans décomposition

Le premier cas est possible, parce que, si PbI_2 se dépose, nous obtenons l'équilibre du système A_1 avec une solution qui contient plus de moléc. KI que de moléc. PbI_2, exactement comme l'exigent les courbes A_2 et A_1.

Le second cas n'est pas possible, car si KI se déposait nous obtiendrions le système B; or, d'après les les courbes B_2 et B_1, la solution devrait contenir plus de mol. KI que de PbI_2, ce qui est impossible en partant du sel double, si celui-ci déposait du KI.

La solution du sel double sans décomposition n'est pas possible non plus, car alors la solution devrait contenir autant

de mol. PbI_2 que de KI. Or, la teneur en PbI_2 se trouvant comprise entre les courbes A_1 et B_1 et la teneur en KI entre les courbes A_2 et B_2, ces deux quantités ne peuvent devenir égales.

On arrive donc à une solution de la même composition, soit en partant du sel double et de PbI_2, soit en partant du sel double seul, car celui-ci se décompose en partie, en déposant du PbI_2. A mesure que la quantité d'eau ajoutée est plus petite, la température de décomposition totale du sel double devient de plus en plus élevée. Si l'on part du sel double pur, cette température est environ 206°. Il n'existe donc pas de point de fusion pour le sel double; la solution formée à 206° contient tout le KI (50 mol. sur 100 d'eau), mais seulement une partie du PbI_2 du sel double. La partie indissoute était très considérable.

Si l'on diminue la quantité d'eau au-dessous de celle contenue dans le sel double, la température de disparition de celui-ci s'élève encore. C'est ce qui résulte de la dernière expérience mentionnée dans la table C. Dans cette expérience le rapport $\frac{KI}{PbI_2}$ avait été choisi égal à 1,4. Grâce à cet excès de KI, le sel double ne déposa pas de PbI_2, même jusqu'à sa disparition. La solution: 100 H_2O 50 PbI_2 70,3 KI est donc à 223° en équilibre avec le sel double seul. La solution qui à 223° serait en équilibre avec le sel double et un excès de PbI_2 en contiendrait donc encore davantage. Selon la direction de l'isotherme (voir plus loin), la teneur en KI serait au contraire un peu moindre. Je crois cependant que cette composition ne serait que très peu differente de celle du liquide en équilibre avec le sel double seul, parce que la valeur pour la teneur en KI s'adapte fort bien au prolongement de la courbe A_2. J'ai donc adopté les valeurs de 50 PbI_2 et de 70,3 KI aussi pour la solution du système A à 223°.

En présence de PbI_2, la solution du sel double offre à

environ 206° le même rapport $\frac{KI}{H_2O} = \frac{1}{2}$ que le sel double et le même rapport $\frac{PbI_2}{H_2O}$ à environ 222°.

En présence d'un excès de KI, le rapport $\frac{KI}{H_2O} = \frac{1}{2}$ dans la solution du sel double est atteint à environ 176°, le rapport $\frac{PbI_2}{H_2O} = \frac{1}{2}$ à 240°. Un point de fusion n'est donc pas non plus possible en présence d'un excès de KI.

Le fait, qu'en présence de PbI_2 le rapport $\frac{KI}{H_2O}$ et en présence de KI le rapport $\frac{PbI_2}{H_2O}$ dans la solution peuvent devenir plus grands que celui du sel double $PbI_2 . KI . 2\,H_2O$, conduit à la conclusion que ce sel ne peut être celui qui existe à ces températures élevées à côté de la solution, car autrement le rapport $\frac{KI}{H_2O}$ ou $\frac{PbI_2}{H_2O}$ devrait s'abaisser après avoir passé par $\frac{1}{2}$, parce que l'expérience prouve que le sel double entre de plus en plus en dissolution à mesure que la température s'élève. Il est donc fort probable que l'hydrate inférieur (à $\frac{1}{2}\,H_2O$), dont l'existence a été démontrée aux températures plus basses (page 189), prend naissance aussi en présence de la solution saturée à quelque température plus élevée. Des courbes de solubilité on saurait déduire seulement deux limites, savoir: 206° (en présence d'un excès de PbI_2) et 240° (en présence d'un excès de KI), températures auxquelles la transformation du sel double à $2\,H_2O$ en l'hydrate inférieur doit nécessairement être déjà accomplie.

Mais cette transformation peut avoir eu lieu à des températures plus basses. Il y a beaucoup de probabilité que la température de transformation en présence de PbI_2 doit être fixée à 190° environ. D'abord, la courbe A_2 pour la teneur en KI de la solution y éprouve un changement de direction

marqué, et en outre j'ai cru constater dans les expériences à 207° et 223°, dans lesquelles il n'y avait point d'eau libre, un commencement de liquéfaction vers 190°. Or, la transformation du sel double à $2\,H_2O$ dans celui à $\frac{1}{2}\,H_2O$ doit être accompagnée d'une formation de solution. S'il y a solution préexistante, aucun phénomène visible ne trahit la transformation. La couleur du sel double se fonce régulièrement à mesure que la température s'élève et l'observation est troublée par la couleur rougeâtre du liquide.

La forme des cristaux ne fournit pas non plus un moyen de les reconnaître. Les cristaux qui peuvent prendre naissance aux températures les plus élevées, par un refroidissement léger d'une solution saturée, se présentent sous forme d'aiguilles, tout comme les cristaux de l'hydrate à $2\,H_2O$.

En présence de KI, la température de transformation semble être située plus bas que 190°, je présume aux environs de 170°. Je n'oserais la fixer plus précisément. Il n'y a pas assez d'analyses pour déduire cette température d'un changement brusque dans la courbure des courbes de solubilité B_1 et B_2.

Les températures et pressions élevées sont des circonstances défavorables pour la poursuite des expériences sur la dehydration du sel double $PbI_2 . KI . 2\,H_2O$. Il reste même incertain si le nouvel hydrate contient le même rapport des deux iodures.

Pour l'interprétation des courbes C_1 et C_2, représentant des dissolutions en équilibre avec le sel double seul, une autre représentation graphique est préférable, qui embrasse, outre les solutions des systèmes A et B, toutes les autres solutions possibles entre les trois corps de ces systèmes. Pour la connaissance complète des équilibres dans ce système de trois corps, il faut que nous considérions les équilibres hétérogènes incomplets. J'ai en vue les équilibres:

I	Vapeur	(H_2O),	Solution	(H_2O, PbI_2, KI),	Solide (KI)
II	"	" ,	"	"	, Solide (sel double)
III	"	" ,	"	"	, Solide (PbI_2)

Pour chacun de ces systèmes, à t constante, une série de solutions est possible. J'ai déterminé la composition de quelques-unes d'entre elles à la t de 165°:

Equilibre 1	1000 mol. H_2O	93,4 mol. PbI_2	330,4 mol. KI.
Equilibre 3	„ „ „	110,6 „ „	194,4 „ „
Equilibre 2	„ „ „	160 „ „	320 „ „

(valeurs empruntées aux courbes C_1 et C_2).

Quant aux équilibres hétérogènes complets, il y en a quatre:

1. Entre H_2O et KI avec les phases: H_2O vapeur, solution, KI solide. J'ai trouvé:

1000 mol. H_2O . . . 281,4 mol. KI.

Ce résultat s'accorde avec le chiffre de M. Etard (*C.R.* 110 p. 886), qui a déterminé la solubilité de KI jusqu'à des t très élevées.

2. Entre H_2O et PbI_2, avec les phases: H_2O vap., solution, PbI_2 solide.

La quantité dissoute est minime; elle ne fut pas déterminée rigoureusement. A 80° un gramme d'eau ne dissout que 2,8 mgr. PbI_2.

3. Entre H_2O, PbI_2 et KI, l'équilibre du système A.

Connu par les courbes A_1 et A_2 (Fig. 1).

4. Entre H_2O, PbI_2 et KI, l'équilibre du système B.

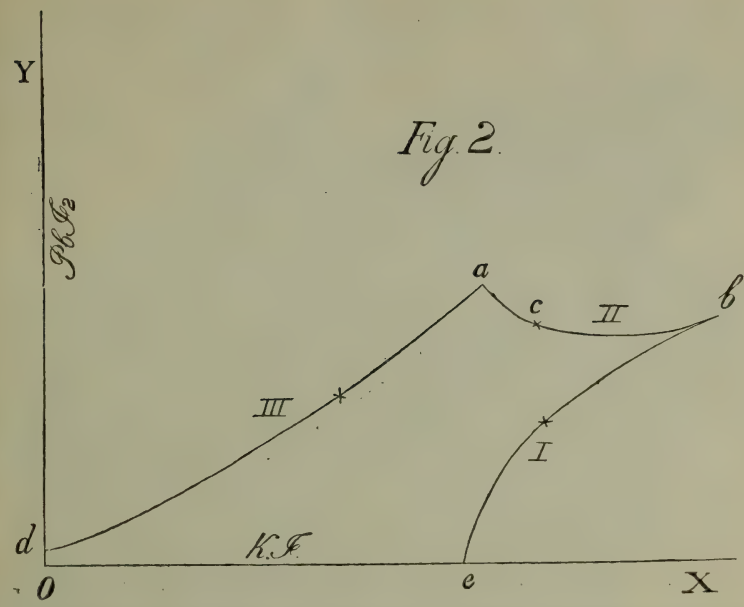
Connu par les courbes B_1 et B_2 (Fig. 1).

Les valeurs de la composition de toutes ces solutions sont représentées dans la fig. 2, et composent *l'isotherme* à 165°.

La fig. 2 donne, pour 165°, la composition de toutes les solutions possibles qui sont en équilibre, sous leur propre pression de vapeur, avec le KI solide ou le sel double, ou le PbI_2 solide. Les points a et b se rapportent à des solutions qui font équilibre avec le sel double et chacun des composants.

Je prie mes lecteurs de suivre l'isotherme en partant de e. En ce point il existe un équilibre hétérogène complet, parce qu'il y a deux corps (KI et H_2O) et trois phases (KI solide, solution, vapeur). Si alors, la t restant constante, on ajoute peu à peu du PbI_2, qui se dissout, il faut qu'on passe successivement par tous les points de la branche I de l'isotherme, points qui constituent un équilibre hétérogène incomplet.

Quand on arrive au point b, un changement brusque sur-



Les abscisses représentent le nombre des moléc. KI dissoutes dans 1000 mol. H_2O.

Les ordonnées representent le nombre des moléc PbI_2 dissontes dans 1000 mol. H_2O.

vient. Le sel double apparaît, comme deuxième phase solide, et l'équilibre est devenu hétérogène *complet.* Continue-t-on d'augmenter la quantité de PbI_2, on reste au point b, car le PbI_2 nouvellement introduit se transforme, avec le KI solide encore présent, en sel double. Au moment où l'on a ajouté assez de PbI_2 pour que le KI solide soit consommé, on passe — en ajoutant encore du PbI_2 — sur la branche II de l'isotherme, et on avance sur cette branche au fur et à mesure de l'addition de nouvelles quantités du $Pb\ I_2$, que se dissout. Le système est redevenu hétérogène *incomplet*; la phase solide est maintenant le sel double. Le point c répond à une solution qui présente le rapport $\frac{KI}{PbI_2}=2$.

En continuant encore de faire dissoudre du $Pb\ I_2$, on parvient à la fin au point a, où s'établit de nouveau un équilibre hétérogène complet, au moment où le $Pb\ I_2$ reste en excès à côté

du sel double. Ainsi, les quatre phases nécessaires sont présentes.

Il est impossible de poursuivre l'isotherme plus loin que *a*, en ajoutant du $Pb\,I_2$. Il faut recommencer au point *d*, où se trouvent ensemble les trois phases: vapeur, solution, et $Pb\,I_2$ solide, comprenant les deux corps $Pb\,I_2$ et H_2O et constituant un équilibre hétérogène complet. De la même manière que j'ai indiquée plus haut, on peut parcourir la branche III jusqu'en *a*, en dissolvant successivement plus de *K I* dans la solution de $Pb\,I_2$ saturée (avec excès de PbI_2 solide). Au point *a* apparaît le sel double, et on a obtenu le système hétérogène complet: vapeur, solution, $Pb\,I_2$ sol., sel double. Continue-t-on d'ajouter du *KI*, le PbI_2 se transforme en sel double, après quoi l'on passe sur la courbe II, qu'on peut poursuivre jusqu'en *b*.

En résumé:

L'isotherme contient:
- trois courbes d'équilibre hét. incomplet (3 corps, 3 phases),
- deux points (*d*,*e*) d'équilibre „ complet (2 corps, 3 phases),
- deux points (*a*,*b*) „ „ „ (3 corps, 4 phases).

Egalement, on peut établir les isothermes pour d'autres *t*, en déduisant de la fig. 1 les points *a* et *b* (Fig. 2). Les points *e* sont connus par les déterminations de M. Étard. Les points *d* s'éloignent tous peu de *O*. En général, ces diverses isothermes seront analogues à l'isotherme de 165°. En prenant encore un axe *O Z* pour représenter les températures, on peut construire toutes ces isothermes dans l'espace, comme la fig. 3 le dépeint. [1])

---

[1]) Je dois observer que l'ascension de la courbe de solubilité du $Pb\,I_2$ a été exagérée à dessein, afin de rendre la figure plus intelligible. M. le prof. van Bemmelen en a fait constuire un modèle en bois, dont la fig. 3 donne l'image, pour servir à l'enseignement dans le laboratoire de chimie.

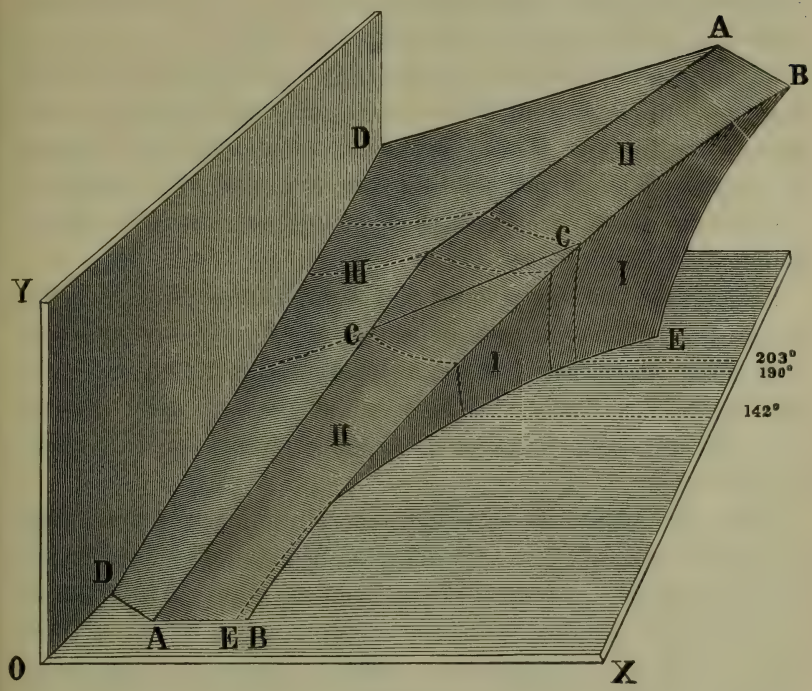


Fig. 3.

E est la courbe de solubilité pour *K I*
D „ „ „ „ „ „ PbI_2
B „ „ „ „ „ „ sel double avec *K I*
A „ „ „ „ „ „ sel double avec PbI_2

Comme on le voit, les courbes *A*, *B*, *E*, *D* correspondent aux points *a*, *b*, *e*, *d* de la fig. 2 pour toute la série d'isothermes. La courbe *A* correspond également aux deux courbes A_1 et A_2, la courbe *B* aux deux courbes B_1 et B_2 de la fig. 1.

Les courbes *A*, *B*, *E*, *D* représentent les solutions d'un équilibre hétérogène complet: soit de 2 corps en 3 phases (*E*, *D*), soit de 3 corps en 4 phases (*A*, *B*). Entre ces courbes se trouvent situées trois surfaces I, II, III, qui correspondent aux trois courbes I, II, III de la fig. 2, et embrassent les points qui représentent les solutions des trois équilibres hétérogènes in-

complets des trois corps ($H_2 O, Pb I_2, K I$) en trois phases (vapeur d'eau, solution, et une phase solide).

La surface I représente les compositions des solutions saturées, à différentes températures, de $K I$ et renfermant différentes quantités de $Pb I_2$. La surface est limitée d'un côté par la courbe $E E$ de la solubilité de $K I$ dans l'eau pure, de l'autre côté par la courbe $B B$ des solutions saturées en même temps de $K I$ et du sel double.

La surface III représente les compositions des solutions saturées à différentes températures de $Pb I_2$, et renfermant différentes quantités de $K I$. La surface est limitée par la courbe $D D$ pour la solubilité de $Pb I_2$ dans l'eau et par la courbe $A A$ des solutions saturées en même temps de $Pb I_2$ et du sel double.

Enfin, la surface II embrasse les solutions qui peuvent être en équilibre avec le sel double seul. Elle doit donc être limitée par les courbes $A A$ et $B B$, qui sont les lignes d'intersection de la surface II avec les surfaces III et I, et indiquent pour cette raison des solutions en équilibre tant avec le sel double qu'avec le $Pb I_2$ ou le $K I$.

Maintenant que nous avons été obligés d'admettre aux températures élevées l'existence d'un sel double à moins de $2 H_2 O$, il faut nécessairement que la surface II éprouve quelque part un changement brusque de direction. Il devra y avoir une ligne de démarcation entre la partie inférieure, qui se rapporte au sel $Pb I_2 . K I . 2 H_2 O$, et sa partie supérieure, qui aura rapport au sel double moins hydraté, dont l'exacte composition est cependant inconnue.

Cette ligne devra être tracée d'un point de la courbe $A A$, situé vers 190° à un point de $B B$ (que nous avons supposé situé à une température plus basse). Elle indiquerait les compositions des différentes solutions au sein desquelles la transformation des deux sels doubles pouvait avoir lieu à des températures comprises entre les températures de ses points extrêmes.

A cause de l'incertitude qui règne sur la direction de

cette ligne de démarcation [1]), nous l'avons omise dans la fig. 3. A partir de ses deux points extrêmes, les courbes AA et BB éprouveront un changement brusque de direction. Entre ces deux points, les isothermes sur la surface II se composeront de deux parties, ayant chacune rapport à l'un des deux sels doubles et se rencontrant en un point de la ligne de démarcation des deux parties de la surface II.

Toutes ces particularités se déduisent, au premier coup d'œil, de la figure dans l'espace, laquelle est, par excellence, propre à représenter la conduite entière des trois corps. La fig. 1 n'est autre qu'une combinaison des deux projections des courbes AA et BB sur les plans OX (A_2 et B_2) et OY (A_1 et B_1). On pourrait y joindre les courbes EE et DD.

Si l'on construit maintenant, dans la figure 4, encore une projection sur le plan XOY, les deux figures 1 et 4 peuvent rendre ensemble le même service que la figure dans l'espace. La fig. 4 représente toute la série des isothermes dans un même plan.

Dans la figure ci-jointe (voir à la page suivante), on n'a indiqué que la portion médiane de quelques-unes de ces isothermes et les projections des courbes AA et BB. La figure 1 peut servir à chercher les températures correspondantes à tel ou tel point de la fig. 4.

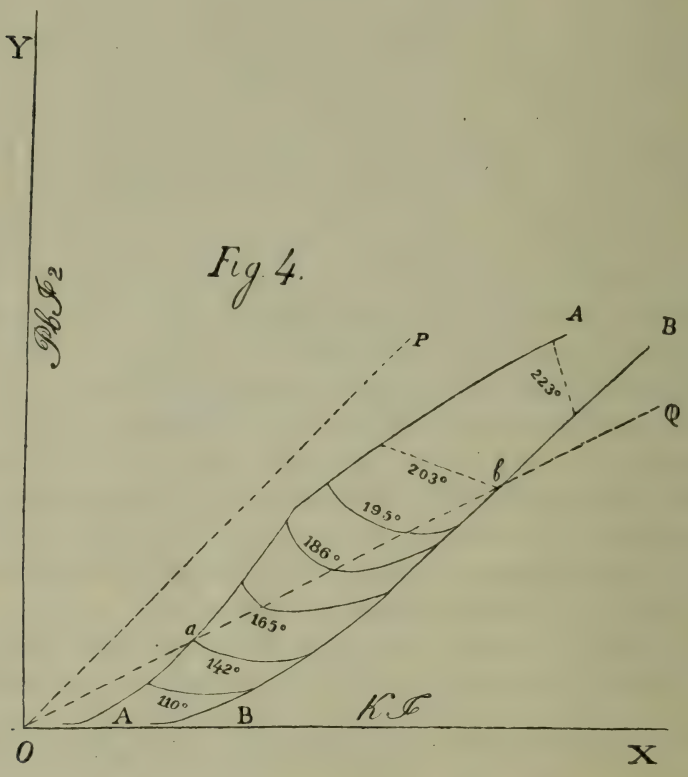
Considérons encore quelques points ayant relation à la solubilité du sel double, d'après ces figures.

D'abord la question : peut-il exister une solution pure du sel double $PbI_2 . KI . 2H_2O$? Nous entendrons, par solution pure, une solution telle que le rapport $\frac{PbI_2}{KI}$ y soit le même que dans le sel double. Or, si nous traçons dans la fig. 3 un plan bissecteur de l'angle droit formé par les plans OX et OY, ce plan renferme tous les points qui présentent le rapport

---

[1]) Cette ligne est mieux connue pour le système de $CuCl_2$, KCl et H_2O étudié par M. Meijerhoffer, et qui forme aussi deux sels doubles. (*Zeits. Phys. Chemie*, 5, 97.)

$\frac{Pb\,I_2}{K\,I} = 1$. Ce plan ne coupe point du tout la surface II. C'est ce qu'on voit clairement dans la projection fig. 4, où la ligne $O\,P$, qui divise en parties égales l'angle des axes des coordonnées, ne rencontre point du tout la ligne AA. Toutes les parties des isothermes entre AA et BB présentent des rapports $\frac{K\,I}{Pb\,I_2} > 1$.



Des solutions en présence des sels doubles (hydrate supérieur et inférieur) ne sont possibles qu'avec un excès de $K\,I$.

Si l'on mène cependant un plan entre les plans OY et OX, de telle sorte que $x = 2\,y$, ce plan coupe la surface courbe II selon la courbe CC. Cette courbe représente la série des solutions pouvant être en équilibre avec le sel double seul et

renfermant, toutes, les deux sels dans le rapport $\frac{KI}{PbI_2} = 2$, deux fois plus grand qui celui propre au sel double $PbI_2 . KI . 2H_2O$.

La figure 3, ou bien les figures 4 et 1, indiquent que cette courbe commence sur la courbe *AA* à 142° et finit dans la courbe *BB* à 203°. Ces deux températures embrassent donc l'intervalle dans lequel le sel double peut exister en présence de solutions offrant le rapport $\frac{KI}{PbI_2} = 2$. Dans la figure 1, à la courbe *CC* correspondent les deux projections C_1 et C_2. Dans la figure 4, le plan coupant donne la projection *OQ*, et la courbe donne *CC* la ligne *ab*. Les parties des isothermes qui correspondent au sel double sont entièrement situées à droite de *OQ* pour les isothermes des températures inférieures à 142°, et entièrement à gauche de *OQ* pour les isothermes des températures supérieures à 203°. Les parties des isothermes des températures entre ces limites sont toutes coupées par *OQ*, et c'est pourquoi des solutions, renfermant PbI_2 et KI dans le rapport 1 : 2, sont possibles dans cet intervalle.

On pourrait de même indiquer les limites de température entres lesquelles le sel double pourrait exister à côté de solutions renfermant les sels constituants dans tel autre rapport. Par exemple, le rapport $\frac{KI}{PbI_2} = 3$ est possible entre les températures de 100° et de 156°, ce qu'on trouve en cherchant les points de *AA* et *BB* qui présentent ce rapport, et en cherchant les températures correspondantes dans la fig. 1.

La direction des courbes *AA* et *BB* est telle, qu'à mesure qu'on choisit un rapport $\frac{KI}{PbI_2}$ plus grand, les limites de température entre lesquelles le sel double $PbI_2 . KI . 2H_2O$ peut exister à côté de solutions présentant un pareil rapport, deviennent de plus en plus basses.

Donc, à mesure que la concentration du *KI* dans la solution, rapportée à l'eau, devient plus petite, le rapport $\frac{KI}{PbI_2}$ dans

la solution doit s'accroître, pour permettre l'existence du sel double en présence de cette solution.

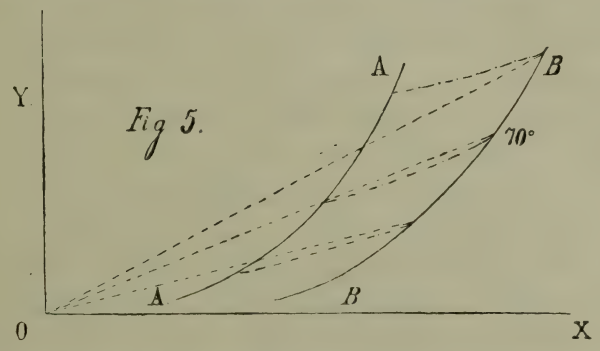
Les figures 3 ou 4 sont surtout nécessaires pour indiquer la direction de ces parties de l'isotherme qui représentent les solutions en équilibre avec le sel double. Elles expliquent pourquoi dans la fig. 1 la courbe C_1 peut se trouver en majeure partie au-dessous des courbes A_1 et B_1, tandis que la courbe C_2 se trouve entièrement entre A_2 et B_2. Cela veut dire que, parmi les solutions qui présentent le rapport $KI = 2\,PbI_2$, il y en a qui contiennent moins de PbI_2 que les solutions des systèmes A ou B pour la même température, tandis que la teneur en KI se trouve comprise entre celles des solutions A et B. Dans la fig. 4, les points d'intersection entre la ligne OQ et les parties médianes des isothermes déterminent les concentrations de KI et de PbI_2 qui, à une certaine température, peuvent être en équilibre avec le sel double et présentent en outre le rapport $KI = 2\,PbI_2$. Il s'ensuit que, dans le cas où cette partie de l'isotherme possède une courbure convexe vers l'axe OX, la teneur en PbI_2 sera toujours moindre que la plus grande des valeurs du PbI_2 dans les deux solutions limites et pourra être même plus petite que toutes les deux.

Au-dessous de 110°, la teneur en PbI_2 de la solution limite A (excès de PbI_2) est plus petite que celle de la solution limite B (excès de KI). A 110° environ, ces valeurs deviennent égales (intersection des courbes B_1 et A_1 dans la fig. 1).

A cette température, l'isotherme du sel double aura donc une direction à peu près horizontale. (voir fig. 4.) Au-dessus de 110°, la teneur en PbI_2 de la solution A est toujours plus grande que celle de la solution B.

Aux températures fort élevées, il y a une tendance à ce que les teneurs en KI des deux solutions limites deviennent égales. Alors une légère courbure de l'isotherme suffirait à rendre possible l'existence (à côté du sel double) de solutions dont la teneur en KI serait moindre que celles des deux solutions limites.

Il y a encore une autre question que je veux discuter à propos de la fig. 4. Elle a été soulevée par M. Meijerhoffer [1]), après la lecture de ma première communication sur le sujet actuel [2]). Ce savant, ayant représenté les rapports $\frac{KI}{PbI_2}$ des solutions A et B en fonction de la température, déduisit de la figure que ces rapports deviennent égaux vers 70°.



Or, on peut inférer ce même fait de la figure 4, à condition de la reproduire à une échelle plus grande, comme il a été fait d'une manière schématique dans la fig. 5, de sorte qu'on puisse représenter aussi, d'une manière visible, les valeurs relatives aux températures plus basses que 110°.

Au-dessous de 110°, comme nous l'avons déjà remarqué, la direction générale des isothermes deviendra ascendante de $A\,A$ à $B\,B$. D'abord, la ligne droite qu'on peut mener du point O au point de l'isotherme sur $B\,B$ sera située encore plus à droite que celle qui passe par le point de l'isotherme sur $A\,A$, ce qui veut dire que pour la solution B le rapport $\frac{KI}{PbI_2}$ est encore plus grand que ce même rapport pour la solution A.

A 70° environ, la ligne passe également par O et par les deux points limites de l'isotherme; les deux solutions présentent alors

[1]) *Zeits. Physik. Chemie* 9, 643.
[2]) „ „ „ 9, 57.

le même rapport des deux sels. Et pour les températures plus basses, la solution *A* donnera même le plus grand rapport.

Cette diversité ne présenterait pas beaucoup d'intérêt, si M. Meijerhoffer n'avait su en tirer une conclusion fort remarquable.

D'abord, il fixe l'attention sur la conduite différente des solutions *B* et *A* lors de leur évaporation à température constante. La solution *B* fournit alors un mélange de sel double et de KI et ne varie pas de composition jusqu'à dessiccation complète.

L'évaporation de la solution *A*, à température constante, ne pourra pas non plus faire varier sa composition, aussi longtemps qu'elle se trouve en présence de sel double et de PbI_2. Mais il résulte de sa composition, non seulement qu'elle déposera du sel double, mais encore que le KI contenu en excès dans la partie évaporée transformera en sel double une partie du PbI_2 présent comme phase solide. Après quelque temps, le PbI_2 sera disparu, et dès ce moment l'évaporation continuée pourra faire varier la composition de la solution, qui n'est maintenant en équilibre qu'avec le sel double seul.

La différence de conduite des solutions *A* et *B*, lors de l'évaporation, avait été signalée déjà par M. Bakhuis Roozeboom, dans son étude sur l'astrakanite [1]), pour cet intervalle de température où le sel double ne présente pas une solution pure. On peut maintenant indiquer ces solutions *A*, en général, comme les solutions limites, qui contiennent en plus grande proportion que le sel double celui des constituants qui n'est pas présent comme phase solide. Dans la fig. 4, la courbe *A* de ces solutions se trouvera donc au même côté de la ligne *OP* que l'axe des coordonnées pour le sel constituant qui ne figure pas comme phase solide dans le système *A*.

Ce que M Meijerhoffer a fait connaître, c'est une nouvelle différence dans la manière dont se comportent les solutions *A*, après que l'évaporation a fait disparaître le PbI_2.

[1]) *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas.* 6, 339. 1887 et *Zeitschr. Phys. Chem.* 2, 516, 1888.

Cette différence se manifeste, selon lui, en deçà et au-delà de la température de 70°. Aussitôt que le composant solide $Pb\ I_2$ disparu, l'évaporation continuée fera varier la compos ition de la solution en équilibre avec le sel double seul. Il va sans dire qu'elle ne pourra suivre que l'isotherme qui mène de *A* à *B*. Aux températures au-dessus de 70°, nous avons vu que cette isotherme se dirigeait vers des points dont le rapport $\frac{K\ I}{Pb\ I_2}$ allait en croissant. Un tel changement de composition, ne peut s'opérer que par un dépôt de sel double. L'évaporation sera donc accompagnée d'une cristallisation de sel double, jusqu'à ce que la solution soit arrivée au point limite sur la courbe *B*.

Aux températures plus basses que 70°, au contraire — la composition des solutions marchant vers un rapport $\frac{K\ I}{Pb\ I_2}$ plus petit, — il faut que du sel double se dissolve lorsqu'on évapore la solution.

Ce résultat curieux n'a pas encore été vérifié expérimentalement.

Quoique je ne puisse que m'avouer d'accord avec M. Meijerhoffer quant à la déduction prise dans sa généralité, elle a besoin d'être encore un peu plus précisée. A cet égard, la figure 4 est indispensable.

D'abord, je ferai remarquer que le phénomène en question ne peut se présenter que lorsque l'isotherme de la solubilité du sel double a une direction ascendante, c'est à-dire lorsque les concentrations des deux composants croissent à la fois. Jusqu'ici, ce cas n'avait pas été rencontré dans l'étude des sels doubles; mais il faut reconnaître que cette étude n'a pas encore beaucoup d'étendue. Si l'isotherme a une direction descendante, comme d'ordinaire, le rapport de chacun des composants à l'autre devient plus grand, à mesure que la concentration de ce composant dans la solution devient elle-même plus grande. Dans ce cas, l'évaporation donne toujours lieu à une cristallisation du sel double.

L'explication théorique du fait contraire est donc liée à l'explication du cours ascendant de l'isotherme, et celle-ci ne peut être donnée qu'après connaissance de la formation de molécules doubles et d'ions dans la solution.

La direction ascendante des isothermes est nécessaire — mais ne suffit pas — à la production du phénomène susdit. Il faut que l'isotherme monte assez rapidement et que, dans le cas présent, le rapport $\frac{KI}{PbI_2}$ devienne plus petit à mesure que l'isotherme monte.

Or, on ne peut pas dire qu'à cet égard la température de 70° forme une limite. Ce ne serait le cas que si les isothermes étaient des lignes droites. Alors l'isotherme entière de 70° présenterait un même rapport $\frac{KI}{PbI_2}$, les isothermes inférieures un rapport diminuant de A à B, et les isothermes supérieures un rapport croissant de A à B. Mais les isothermes ayant une courbure convexe vers l'axe OX, il en résulte que le rapport en question à 70° deviendra d'abord plus grand, ensuite plus petit, pour revenir à sa valeur initiale. Le même cas se présentera encore sur quelques autres isothermes, des deux côtés de 70°.

Cela veut dire qu'à toutes ces températures l'évaporation occasionnera d'abord un dépôt, puis une solution de sel double [1]).

Le passage se fera chaque fois au point de l'isotherme où l'on peut mener une tangente qui passe par O.

Donc, au lieu que le phénomène de l'évaporation de la solution se renverse à une température spéciale, il y a un passage graduel, parce que le renversement se produit sur une série d'isothermes. A mesure que la température s'élève, la partie de l'isotherme qui correspond à un dépôt de sel double s'accroît, jusqu'à ce que soit atteinte une isotherme qui ne présente que ce phénomène seul.

On peut facilement se rendre compte de l'influence d'une courbure inverse des isothermes.

---

[1]) M. Meyerhoffer croyait pouvoir exclure ce cas, parce qu'il ne considérait pas la direction des isothermes,

Il me reste maintenant encore à considérer un moment les transformations possibles du sel double.

Nous avons déjà constaté une déshydratation du sel double $Pb\,I_2\,.\,K\,I\,.\,2\,H_2O$. Le nouveau sel moins hydraté peut-il encore se dédoubler, à quelque température, en ses deux composants? Le sel double contenant encore $\frac{1}{2}$ mol. de H_2O, tandis que les sels constituants sont anhydres, on ne peut, d'après l'analogie des sels doubles déjà étudiés, attendre un tel dédoublement, en présence de la solution, que par élévation de la température au-dessus de 250°. Si ce cas était réalisable, il faudrait qu'alors les courbes A et B (fig. 3 et 4) se rencontrassent. La surface II (fig. 3) disparaîtrait, et une nouvelle courbe, pour la solubilité des deux composants, formerait à partir de ce point la ligne d'intersection des surfaces I et III.

Un autre cas possible serait une nouvelle déshydratation, conduisant à la formation d'un sel double anhydre. Ce sel existe; on peut l'obtenir en fondant ensemble les deux composants et en refroidissant. Je crois donc que la formation du sel double anhydre, accompagnée d'un nouveau changement de direction des courbes A et B, est plus vraisemblable que le dédoublement du sel en ses deux composants.

Un dédoublement du sel double le plus hydraté (et par conséquent une rencontre des courbes A et B) à une température basse ne serait admissible que si un des sels constituants pouvait former un hydrate à plus de $2\,H_2O$.

D'aucun des deux sels un hydrate n'est connu. M. Guthrie, qui a étudié la solubilité de $K\,I$, n'a même pas rencontré d'hydrate de ce sel en refroidissant jusqu'au point cryohydratique (— 22°). Il en résulte qui la surface II et les deux courbes A et B pourront être poursuivies jusqu'aux températures basses, où l'apparition de la glace fera solidifier chaque solution.

RÉSUMÉ.

1°. La manière dont se comporte l'iodure double $PbI_2.KI.2H_2O$ s'est trouvée d'accord avec la „règle des phases" de M. Gibbs, et avec les conséquences que M. Bakhuis Roozeboom en avait déduites pour les sels doubles.

2°. Cet iodure double ne présente ni point de fusion, ni intervalle de solubilité pure. Les seules solutions, en présence desquelles il puisse exister, offrent un rapport $\frac{KI}{PbI_2}$ plus grand que celui du sel double.

3°. Aux températures élevées, le sel double subit, en présence de la solution, une déshydratation, qui aboutit à la formation d'un autre sel double, à $\frac{1}{2}$ mol. d'eau, mais dans lequel le rapport des deux iodures est inconnu.

4°. Pour aucun de ces iodures doubles, il n'existe, selon toute apparence, une température de transformation en leurs deux composants.

5°. Il a été donné une nouvelle représentation de la composition des solutions renfermant deux sels, laquelle représentation a permis d'élucider plusieurs particularités qui peuvent se présenter dans la manière dont se comportent les sels doubles.

C'est pour moi un devoir agréable de remercier cordialement M. le Dr. Bakhuis Roozeboom de la part qu'il a bien voulu prendre à ces recherches, en m'aidant de ses lumières et de ses précieux conseils.

LEIDEN. Laboratoire de chimie inorganique de l'Université.

DEUXIÈME LIVRAISON.

J. D. van der Waals. La valeur de la pression dans les phases coexistantes de mélanges, notamment des solutions salines ..... Page 91
J. D. van der Waals. La formule de la dissociation électrolytique ..... „ 126
H. W. Bakhuis Roozeboom. Sur la solubilité de cristaux mixtes, spécialement de deux corps isomorphes ..... „ 137
H. W. Bakhuis Roozeboom. La solubilité des cristaux mixtes de $KClO_3$ et $TlClO_3$ „ 171
F. A. H Schreinemakers. L'équilibre de l'iodure double de potassium et de plomb avec la solution aqueuse ..... „ 179

CONDITIONS DE L'ABONNEMENT.

Les **Archives Néerlandaises des sciences exactes et naturelles** paraissent à des époques indéterminées, en livraisons de 6 à 12 feuilles d'impression, avec un nombre illimité de planches coloriées et noires.

Trente feuilles forment un volume.

Avec la dernière livraison de chaque volume les souscripteurs reçoivent gratis une table des matières, un titre général et une couverture.

Les abonnements engagent à un volume seulement. Les livraisons ne se vendent pas séparément.

Le prix du volume, avec les planches, est fixé à *fl.* 6.—.

On souscrit chez l'éditeur et chez tous les libraires des Pays-Bas et de l'étranger.

Un certain nombre de collections des tomes I à XX (années 1866—1886) sont mises à la disposition des Savants, Bibliothèques ou Etablissements publics au prix de 80 florins (168 francs, 134 Reichsmark). S'adresser directement au Secrétaire de la Société hollandaise des Sciences à Harlem.

HARLEM. — IMPRIMERIE DES HÉRITIERS LOOSJES.

TOME XXVI. 3me Livraison.

ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

SCIENCES EXACTES ET NATURELLES

PUBLIÉES PAR

LA SOCIÉTÉ HOLLANDAISE DES SCIENCES A HARLEM,

ET RÉDIGÉES PAR

J. BOSSCHA,
SECRÉTAIRE DE LA SOCIÉTÉ,

AVEC LA COLLABORATION DE

MM. D. Bierens de Haan, C. A. J. A. Oudemans, W. Koster,
C. K. Hoffmann et J. M. van Bemmelen.

HARLEM
LES HÉRITIERS LOOSJES.
1892

PARIS
GAUTHIER-VILLARS.

LEIPSIG
G. E. SCHULZE.

ARCHIVES NÉERLANDAISES
DES
Sciences exactes et naturelles.

RECHERCHES
SUR LA
FORMATION DE L'AMIDON CHEZ LES ANGIOSPERMES.

PAR
J. C. KONINGSBERGER. [1])

CHAPITRE I.
La formation de l'amidon dans les tissus chlorophyllifères.

Toutes les fois qu'il apparaît de l'amidon dans les organes chlorophyllifères, deux processus y ont lieu; le premier, c'est celui où, sous l'action de la lumière, se forment des hydrates de carbone solubles; le second, c'est celui où ces hydrates de carbone solubles produisent de l'amidon. L'un et l'autre processus s'accomplissent au dedans du grain de chlorophylle et par celui-ci, mais le premier se fait en vertu de sa nature de chloroplaste, le second en vertu de sa nature de chromatophore.

C'est à ce second processus que je veux m'arrêter un instant. Il nous fait [illegible] mettre (je reviendrai sur ce point) que tous les chromatoph[illegible] possèdent à l'origine la faculté de former de l'amidon au moyen de substances amylacées dissoutes; mais est-ce à dire pour cela, ainsi que le suppose M. Schimper, que la forme et la structure du grain d'amidon dépendent de la position qu'il occupe dans le chromatophore générateur, et que ce n'est que dans certaines parties du grain de chlorophylle que se présentent des grains d'amidon?

[1]) Comparez J. C. Koningsberger. *Bijdrage tot de kennis der zetmeelvorming bij de Angiospermen.* Utrecht 1891. Avec planche.

Les plantes que j'ai examinées, afin se trouver la réponse à ces questions, sont les mêmes qui ont servi aux recherches de M. Schimper, à savoir: Vanilla planifolia, Cereus speciosissimus, Pelargonium, Dieffenbachia, et d'autres, mais, pas plus que M. Eberdt, je n'ai pu trouver une réponse affirmative.

Ainsi, chez le Pelargonium, les grains d'amidon du mésophylle foliaire se maintiennent dans les grains de chlorophylle et conservent une structure concentrique; mais, que l'on examine le parenchyme médullaire de la tige, et il ne sera pas bien difficile de trouver des grains d'amidon qui, tout en étant encore complètement enveloppés par le grain de chlorophylle, présentent déjà une structure excentrique, ce qui n'est pas en accord avec la théorie de M. Schimper.

Prenons la seconde question. D'après M. Schimper, les grains d'amidon, chez beaucoup de plantes, ne prendraient naissance que dans les parties périphériques du grain de chlorophylle, en sortiraient bientôt et deviendraient excentriques à force d'être nourris à l'un des côtés seulement Mais cela aussi est contredit par les grains d'amidon du parenchyme de la tige du Pelargonium, car ils sont déjà excentriques avant d'avoir quitté le grain de chlorophylle, par conséquent lorsqu'ils se trouvent encore sur toute leur étendue dans les mêmes conditions, en ce qui regarde la nutrition.

Du reste, pour ce qui se rapporte à la formation de l'amidon dans les tissus chlorophylliens, je croi[illegible] ouvoir renvoyer le lecteur au travail de M. Eberdt, vu que l'exposé de mes recherches ne se trouverait être qu'une répétition de ce qu'il a écrit (21, p. 295—299).

Une seule remarque me soit permise au sujet des gros grains d'amidon dans le parenchyme de la tige de quelques plantes, telles que Dieffenbachia et Pelargonium.

Pour nous borner au Pelargonium, nous voyons que dans le mésophylle foliaire et dans les grains de chlorophylle du pétiole, ainsi que dans ceux du parenchyme extérieur de la tige, les grains de chlorophylle sont beaucoup plus petits que

ceux qui se trouvent dans le parenchyme médullaire de la tige. Pourtant, il me paraît invraisembable que dans ce dernier tissu, de couleur vert pâle, l'assimilation soit plus intense que dans les trois premiers tissus, d'un vert plus foncé.

Le phénomène peut toutefois s'expliquer d'une manière différente, en admettant que dans ces grains de chlorophylle vert pâle l'action transformatrice, c'est-à-dire la faculté de convertir en amidon les substances assimilées ailleurs, ait pris le dessus sur l'action assimilatrice.

Un pareil changement de fonction, en raison duquel les grains de chlorophylle deviennent à proprement parler une forme de passage entre chloroplastes et leucoplastes, a été déjà supposé possible par M. Sachs, pour être ensuite accepté par M. Schimper.

CHAPITRE II.

La formation de l'amidon dans les tissus dépourvus de chlorophylle de diverses familles d'Angiospermes.

A. MONOCOTYLÉDONES.

Fam. des Liliacées.

1. *Ornithogalum umbellatum* L.

Les bulbes nouvellement formés de l'Ornithogalum umbellatum, recueillis à la fin du mois de mai et au commencement de juin, c'est-à-dire pendant et après la floraison, n'étaient pas très riches en amidon, mais ils s'en prêtaient d'autant mieux aux recherches sur l'origine de cette substance, vu que dans beaucoup d'autres plantes le contenu trop dense des cellules empêche souvent d'y observer certaines particularités.

Chez l'Ornithogalum, les jeunes grains d'amidon ne sont pas attachés à des amyloplastes; de pareil corps, on ne trouve pas trace. Il est vrai que, en examinant des matériaux vivants, on découvre sur beaucoup de grains d'amidon de petites vési-

cules, telles qu'on en voit aussi, souvent en grand nombre et de taille très variable, à l'état de liberté dans la cellule; mais ces vésicules sont d'une origine différente. Les bulbes de l'Ornithogalum, en effet, sont plus ou moins mucilagineux, comme il est facile de le reconnaître sur des coupes fraîches.

Sous le microscope, cette substance mucilagineuse, qui ne se colore presque pas en présencc de l'iode, offre l'aspect des vésicules en question.

Ordinairement, les jeunes grains d'amidon, souvent au nombre de trois ou de quatre et alors plus ou moins aplatis par pression réciproque, sont logés dans le protoplasma pariétal, là où un fil plasmatique vient se confondre avec lui

Il n'est pas rare non plus qu'ils soient situés contre des vacuoles rondes, ou bien qu'ils se trouvent tout près du noyau. A l'état le plus jeune où ils soient perceptibles, ils se présentent à l'œil comme de petites ponctuations rondes, à reflet bleuâtre. Les grains d'amidon adultes ont conservé leur forme arrondies; une différenciation en noyau et couches alternatives ne se produit qu'à un faible degré. A mon avis, l'amidon est ici formé par l'action directe du protoplasma, aux dépens des substances assimilées, amenées d'ailleurs.

2. *Muscari botryoides* Mill.

Beaucoup de grains d'amidon du Muscari présentent une surface sinuée caractéristique. Ils sont composés et font l'effet de consister en trois ou quatre grains, ou plus encore, dont un seul est bien développé et forme la masse principale. D'amyloplastes aucune trace, pas plus que chez l'Ornithogalum.

Dans les gaînes des faisceaux vasculaires on trouve des grains d'amidon fort petits, qui prennent déjà une teinte bleu distincte avec l'iode, et sont généralement réunis en groupes.

A des stades plus jeunes encore, on obtient une coloration, non pas bleue, mais rougeâtre et l'aspect s'accorde alors parfaitement avec la description que donne M. Eberdt (21 p. 306) du développement de l'amidon dans l'épiderme du

Philodendron grandifolium. Cependant, plutôt que d'accepter l'hypothèse d'une „Stärke-Grundsubstanz", je prends les corpuscules auxquels M. Eberdt a donné ce nom, simplement, soit pour de jeunes grains d'amidon — la teinte rougeâtre étant alors la conséquence de l'extrême faiblesse de leurs dimensions — soit pour des dépôts d'amylodextrine, ou d'une substance analogue, qui est sur le point de se transformer en amidon et par conséquent ne prend pas encore avec l'iode une couleurs bleue, mais une autre, en ce cas-ci une teinte brun rougeâtre. On pourrait bien donner à cette substance le nom de „Stärke-Grundsubstanz", mais une pareille augmentation de nomenclature me paraît superflue, d'autant plus que, là où la formation de l'amidon se fait sans aucun doute au moyen des amyloplastes de Schimper, il reste encore à savoir si le principe du grain d'amidon est de l'amidon chimiquement pur, ou bien une matière analogue (comparer Eberdt. 21 p. 322); dans ce dernier cas, il faudrait admettre que d'abord les amyloplastes forment la „Stärke-Grundsubstanz" et qu'ensuite celle-ci se transforme en amidon. Or, cette manière de voir serait peu simple ; d'ailleurs, notre ignorance sur la nature de ces processus micro-chimiques fait que nous ne pourrions l'appuyer de raisons suffisantes. Aussi, à mon avis, vaut-il mieux, pour le Muscari, où il n'y a pas trace de leucoplastes, ni actifs, ni en repos, et où, bien au contraire, tous les phénomènes semblent indiquer que l'amidon est formé directement par le protoplasma, adopter cette dernière opinion, ainsi que je l'ai fait aussi pour l'Ornithogalum.

3. *Convallaria majalis* L.

Les rhizomes et les radicules verticillées qui en naissent aux entre-nœuds, recueillis après la floraison, contenaient une quantité considérable d'amidon, et celui-ci continuait à se former. Les grains d'amidon sont réunis en groupes de 3 ou de 4, rarement de plus, groupes dispersés par toute la cellule, et

non rangées autour du noyau, ainsi que le décrit M. Eberdt (21 p. 316). Dans les parties jeunes du rhizome, on voit que, ici également, le protoplasma sécrète de fort petits granules. Du reste, ni l'origine, ni l'aspect ou la structure des grains d'amidon n'offrent quelque chose de particulier.

4. *Scilla praecox* L.

La formation de l'amidon dans les bulbes du Scilla praecox s'accomplit de la même manière que chez le Muscari botryoides. Les jeunes grains d'amidon sont réunis, au nombre de 4 à 12, en groupes, mais ces groupes ne tardent pas à se disjoindre, chaque grain se développant ensuite séparément. Voilà pourquoi, à l'état adulte, l'amidon présente une forme, non pas polyédrique, mais arrondie.

Fam. des Iridacées.

1. *Crocus vernus All.*

Les jeunes bulbes du Crocus vernus sont à tel point gorgés d'amidon, que même de minces coupes, placées dans d'une goutte d'eau ou d'une solution saline, y produisent un nuage. La densité du contenu fait obstacle à un examen approfondi. Toutefois, j'ai trouvé au côté supérieur du bulbe, près de l'endroit où les faisceaux vasculaires de la tige se ramifient dans le bulbe, des parties moins denses, où il était possible d'étudier l'origine de l'amidon

Dans chaque cellule apparaissent de nombreuses petites ponctuations, premiers rudiments des grains d'amidon; ceux-ci ne tardent pas à augmenter de volume et à se colorer en bleu sous l'influence de l'iode, et, comme ils sont accumulés en grandes masses globuleuses, il devient bientôt impossible de distinguer leurs contours particuliers. Qu'ils acquièrent par leur pression mutuelle une forme fortement polyédrique, c'est ce que montrent les grains d'amidon adultes. La plupart d'entre eux ont la forme d'une pyramide tronquée, quadrangulaire ou pentagonale, à base et surface supérieure courbes, la courbure

de la première étant tournée en dehors, celle de la seconde en dedans. Cependant, on voit aussi des grains qui n'ont point la forme d'une pyramide tronquée; ceux-là se trouvaient au centre du grumeau d'amidon.

2. *Iris florentina* L.

La formation de l'amidon dans le rhizome de différentes espèces d'Iris a été décrite en détail et d'une manière exacte par M. Arthur Meyer (4); elle se fait au moyen d'amyloplastes d'un aspect particulier, et qui se laissent le mieux observer à l'état vivant. Ils se présentent alors comme des corps de structure granuleuse grossière, qui entourent en forme de cupule l'une des extrémités du grain oblong d'amidon, et prennent en présence de l'iode une couleur brun jaunâtre. Plongés dans l'eau ou dans une solution saline diluée, ils se comportent d'une manière remarquable. D'abord ils se tiennent immobiles, mais bientôt les grains les plus extérieurs commencent à faire voir des mouvements moléculaires; suivent ensuite ceux qui sont situés plus en dedans, et après quelques instants l'amyloplaste entier s'est désagrégé en une foule de corpuscules, qui se dispersent dans toutes les directions et ressemblent beaucoup à des microcoques. Les amyloplastes de l'Iris ont la faculté de verdir à la lumière. De pareils chloroplastes, nés de leucoplastes, sont faciles à trouver dans les rhizomes exposés à la lumière. La structure granuleuse et la faible stabilité y restent intactes.

Fam. des Aroïdées.

1. *Richardia oculata* Hort.

Les tubercules du Richardia oculata sont riches en amidon, dont les grains présentent la même forme polyédrique que j'ai décrite pour le Crocus vernus. Au premier abord, je crus que la formation de l'amidon s'y faisait aussi de la même manière, mais l'examen d'une plante vigoureuse et fortement assimilante me convainquit du contraire. Il est vrai que dans les parties intérieures du tubercule il n'y avait pas trace d'amyloplastes,

mais cela s'explique par le processus qui a lieu dans les parties périphériques, alors que l'amidon commence à s'y former. Les cellules parenchymateuses du tubercule sont petites, et dans toutes se distingue nettement le noyau, tout près duquel se trouvent une foule de très petits corpuscules, ronds ou ovales et fort transparents, qu'il faut sans doute considérer comme des amyloplastes.

Bientôt y apparaissent les premières traces d'amidon, sous forme de petites ponctuations bleuâtres.

Si chez beaucoup de plantes le nombre des grains d'amidon qui naissent dans un seul amyloplaste est assez restreint, ici nous avons le phénomène que ce nombre est indéfini, et peut monter de un jusqu'à quinze, et même au-delà. Lorsqu' il ne se forme que peu de grains d'amidon dans un amyloplaste, celui-ci reste longtemps visible, mais quand, au contraire, il y en a beaucoup, l'amyloplaste se dérobe bientôt à l'observation. En conséquence de cette grande variabilité du nombre des grains d'amidon, on rencontre dans l'amidon adulte des grains tant fortement polyédriques que ronds, ces derniers provenant alors d'un amyloplaste qui n'en a produit qu'un seul, ou peut-être deux ou trois.

2. *Steudnera colocasioides* S.

Dans cette plante la formation de l'amidon se fait à peu près de la même manière que chez le Richardia oculata. Ici encore, le nombre des grains d'amidon nés dans un seul amyloplaste est considérable, si bien que ce dernier disparaît bientôt. Dans les organes de réserve cauliformes, l'amidon n'atteint que de faibles dimensions et les grains demeurent généralement réunis en petites boules.

3. *Acorus gramineus Ait.*

L'amidon du rhizome de l'Acorus gramineus est sécrété directement par le protoplasma. Je n'ai pas pu découvrir d'amyloplastes; les plus petits grains d'amidon se trouvent déjà libres dans le protoplasma.

Fam. des Zingibéracées.

1. *Hedychium flavum* Wall.

Le rhizome de l'Hedychium flavum contient une quantité assez considérable d'amidon, dont les grains présentent une forme caractéristique. La plupart de ces grains se montrent entièrement isolés dans la cellule; toutefois, on en voit beaucoup aussi auxquels sont attachés de petits amyloplastes, qui, d'abord ronds, prennent plus tard une forme allongée. Une partie du rhizome de la plante que j'ai examinée s'élevait au-dessus du sol et avait pris une couleur vert pâle sous l'action de la lumière. Dans les assises périphériques, où il n'y a pas production d'amidon, les leucoplastes s'étaient changés en chloroplastes ronds ou souvent en forme de biscuit; la même chose avait eu lieu dans les assises plus profondes, où les grains d'amidon se voyaient entourés, d'un côté, d'un mince corps plasmatique vert; au centre du rhizome, enfin, où la lumière n'avait pas pénétré, les leucoplastes étaient restés inaltérés.

Le grain d'amidon est-il arrivé à presque-maturité, le leucoplaste se détache. De là vient que, dans les cellules plus âgées, on rencontre ces corpuscules souvent libres; ils sont alors cupuliformes et fort minces.

L'endroit où, dans l'amyloplaste, le grain d'amidon prend naissance, se trouve un peu au-dessous de la surface; le grain d'amidon est donc d'abord complètement enveloppé par la substance de l'amyloplaste, mais il ne tarde pas à se dégager partiellement.

2. *Elettaria Cardamomum White.*

La manière dont l'amidon se forme chez l'Elettaria ressemble tout à fait celle que nous avons indiquée pour l'Hedychium flavum. Aussi M. Schimper a-t-il déjà signalé l'Elettaria comme étant une des plantes dont les amyloplastes, d'abord ronds, prennent plus tard une forme oblongue.

Fam. des Marantacées.

1. *Maranata arundinacea* L.

La formation de l'amidon chez le Maranta arundinacea s'étudie le plus facilement dans les coupes tangentielles de rhizomes pas trop âgés. L'examen fait voir que les jeunes grains d'amidon sont unis à des amyloplastes assez petits, d'abord ronds et plus tard oblongs, comme chez les Zingibéracées, et qui se trouvent aussi en grand nombre dans les cellules épidermiques du rhizome. La solution d'iode ne détermine dans ces corps qu'une coloration jaune pâle; d'autres matières colorantes ne sont également absorbées qu'en faible proportion.

Longtemps déjà avant que le grain d'amidon ait atteint sa complète maturité, l'amyloplaste se détache, en sorte que le premier continue à se développer d'une façon indépendante.

2. *Canna indica* L.

De différentes espèces de Canna les amyloplastes ont déjà été décrits; par M. Schimper (1 et 15) ceux de Canna gigantea et de Canna discolor, puis encore, plus tard, ceux de Canna Warszewiczii. A l'état adulte ils sont oblongs et contiennent presque toujours un cristal tabulaire, ou parfois cubique, lequel ne devient visible généralement que sous l'action de l'eau. (Schimper 1. p. 891). Or, les amyloplastes de Canna indica ne satisfont pas à cette description. Même les plus gros amyloplastes, trouvés dans un rhizome vigoureux, n'étaient point oblongs, mais à peu près ronds; je n'ai pu y découvrir de cristal, mais ai seulement constaté une structure à assez gros grains.

Contrairement à ce que l'on observe chez d'autres espèces de Canna, les grains d'amidon ne prennent point ici naissance à la périphérie, mais à l'intérieur des amyloplastes, qui, longtemps encore, les enveloppent de toutes parts. Même les gros grains d'amidon sont souvent encore aux trois quarts de leur surface recouverts de la substance des amyloplastes.

Fam. des Orchidées.

1. *Phajus grandifolius* Lour.

Le Phajus grandifolius joue le rôle principal dans les théories sur amyloplastes et amidon. Aussi me semble-t-il opportun, avant d'exposer le résultat de mes propres recherches sur cette plante, de donner un résumé de ce qui a été fait à cet égard par d'autres observateurs.

Ce qui M. Schimper (1) nous dit touchant les racines et les tubercules, — ceux-ci d'abord d'une blancheur éclatante, mais plus tard, par suite de la chute des feuilles enveloppantes, verdissant à la lumière, — est bref, mais clair. Dans les deux organes, les jeunes grains d'amidon sont fixés à des corpuscules en forme de baguettes, les amyloplastes. La partie de l'amyloplaste qui touche au grain d'amidon, est plus tendre et plus ou moins gonflée (1 fig. 41). A un âge plus avancé, tout l'amyloplaste, dans la racine, devient moins dense; il se réduit en une masse mucilagineuse et gonflée, puis disparaît finalement; dans le parenchyme du tubercule, grain d'amidon et amyloplaste s'accroissent ensemble pendant quelque temps, et atteignent des dimensions beaucoup plus grandes que dans la racine. Le tubercule vient-il alors à verdir, l'amyloplaste grossit encore davantage et se transforme, avec résorption partielle du grain d'amidon, en corps chlorophyllien en forme de baguette; là où il s'était déjà réduit en mucilage, celui-ci verdit également. Dans les cellules périphériques du liber, la transformation en corps chlorophyllien n'est que partielle, elle porte seulement sur la partie de l'amyloplaste qui est fixée au grain d'amidon et qui devient alors, avec résorption complète ou partielle de ce dernier, une masse chlorophyllienne oblongue, laquelle reste attachée au résidu inaltéré de la baguette. Voilà les points principaux de ce que M. Schimper a communiqué et élucidé par des figures (1, fig. 33—45), en 1880.

Dans un travail postérieur et beaucoup plus détaillé, il revient sur le Phajus grandifolius, en parlant des cristaux de

protéine des chromatophores. Si l'on compare les planches qui accompagnent ce mémoire (15. Taf. III, fig. 1—6) avec celles du travail de 1880, il en ressort que ce qui, dans le premier, a été nommé cristal de protéine, n'est pas autre chose que ce qui, dans le dernier, s'appelle amyloplaste. Il est à regretter qu'ici (15. p. 66—70) M. Schimper n'ait pas dit un mot de ses recherches antérieures, cette omission donnant lieu à une certaine confusion de noms et d'idées. Ainsi, il ne m'est pas possible de voir dans sa fig. 1, Taf. III, un leucoplaste avec un cristal de protéine en forme de baguette; c'est ou bien l'un, ou bien l'autre, et d'après la fig. 6 Taf. III il faudrait conclure que cristal de protéine et leucoplaste sont deux noms différents pour un seul et même corps.

Pour le Phajus grandifolius, M. Eberdt arrive à des résultats qui diffèrent considérablement de ceux de M. Schimper et se réduisent à ce qui suit.

Après que les corpuscules en forme de baguettes, nommés amyloplastes par M. Schimper, ont atteint une certaine grandeur, ils demeurent encore, pendant quelque temps, renfermés dans le protoplasma, qui se divise ensuite en deux moitiés. La première se retire peu à peu vers la paroi de la cellule, l'autre persiste à la même place et une petite partie s'en applique sur chacune des baguettes, qu'elle enveloppe bientôt complètement. Dans cette partie plasmatique apparaît alors un très petit point rougeâtre et faiblement luisant, qui se développe rapidement et, en même temps, se rapproche de de plus en plus de la périphérie. Quant il y est arrivé il a doublé de volume et présente, au contact de l'iode, la coloration bleue, réaction de l'amidon. Après s'être formé de cette manière, le grain d'amidon, lui aussi, croît rapidement; entretemps, la baguette se rapetisse, pour disparaître ensuite complètement, si bien qu'à la fin la partie plasmatique, devenue cupuliforme, reste seule unie au grain d'amidon, désormais excentrique et présentant une structure stratiforme. Tant que cette union dure, le grain d'amidon continue de croître;

dès que la „calotte de plasma" se détache, l'accroissement cesse.

De ces phénomènes M. Eberdt conclut que les organes allongés en baguettes ne jouent pas le rôle que leur attribue M. Schimper, et qu'ils ne sont autre chose qu'une „*Modification des Protoplasmas, welche Nährstoffe in besonderer Concentration enthält, die nach und nach durch das dasselbe einhüllende Plasma zu Stärke umgesetzt werden.*" Voilà pourquoi il leur a donné le nom de „*Stärke-Grundsubstanz.*"

Si le tubercule verdit, c'est une conséquence du verdissement des susdites „calottes de plasma", processus pendant lequel le grain d'amidon se résorbe tantôt plus, tantôt moins.

J'en viens maintenant à mes propres recherches.

Afin qu'on puisse saisir le vrai sens de mes vues sur l'origine des chromatophores, je dirai d'abord quelques mots de la structure des chromatophores adultes du Phajus. Les leucoplastes de la racine et du tubercule en voie de croissance, aussi bien que les chloroplastes du tubercule verdi et du mésophylle foliaire, consistent en deux parties; l'une, en forme de baguette, homogène et incolore; l'autre, protoplasmique, granuleuse, et, chez les chloroplastes, colorée en vert. Dans les deux espèces de chromatophores la première partie n'est autre que le cristal de protéine de M. Schimper, dans les leucoplastes rien que la „Stärke Grundsubstanz" de M. Eberdt.

La partie homogène du chromatophore, allongée en baguette, est la plus âgée; on la trouve déjà dans de très jeunes parties de la racine, du tubercule et de la feuille. Comment prend-elle naissance?

Nous voyons que les éléments de tissus encore très peu différenciés contiennent de très petits corpuscules, généralement fusiformes; que plus tard, d'un côté, ces corpuscules ont augmenté de volume et ont passé de la forme en fuseau à la forme en baguette, tandis que, de l'autre côté, vers le point végétatif, ils se rapetissent de plus en plus, pour se perdre enfin en ponctuations tellement petites qu'on ne les distingue

plus qu'à peine, ou plus du tout, des microsomes du protoplasma, de sorte qu'ils échappent à notre observation. Aussi n'ai-je pas réussi à les découvrir dans les cellules des points végétatifs; je n'ai pas non plus pu constater qu'ils naissent du plasma, mais s'il me faillait défendre ici une hypothèse, ce serait celle-ci: qu'il ne s'accomplit point de formation nouvelle de ces corps par différenciation du protoplasma, mais qu'ils naissent par division les uns des autres. Si l'on considère, en effet, que l'examen d'autres plantes, offrant des matériaux plus favorables à ce genre de recherches (Dendrobium spectabile, Lemna, Hydrocharis morsus ranae), a appris qu'il y a des chromatophores dans les cellules de tous les jeunes méristèmes, cette hypothèse se présentera tout naturellement à l'esprit, surtout quand on sait, ainsi que je le démontrerai tout à l'heure, que ces corpuscules en forme de baguettes constituent la partie essentielle des chromatophores du Phajus.

Une fois qu'ils ont atteint une certaine dimension, les corps en baguettes s'entourent d'une petite couche protoplasmique, laquelle reste extrêmement mince dans la racine, mais devient plus épaisse dans le tubercule, tandis que dans les jeunes bourgeons, qui constitueront la plante verte, elle prend généralement la forme ellipsoïdale, souvent aussi la forme hémisphérique. L'assemblage ainsi formé est le chromatophore normal du Phajus, lequel reste incolore dans la racine et dans le tubercule, verdit et s'arrondit complètement dans les feuilles et dans les pétioles. Les chloroplastes du mésophylle foliaire ont des dimensions beaucoup plus faibles que ceux du tubercule verdi; c'est que, dans la cellule, ils sont beaucoup plus nombreux et ont par conséquent dû se diviser plus souvent; or, bien que les produits d'une génération suivante se développent et augmentent de volume, ils n'atteignent pourtant pas la taille de la génération qui leur a donné naissance. Les chloroplastes et les leucoplastes du tubercule sont à peu près de mêmes dimensions; celles-ci, toutefois, peuvent différer quelque peu d'une cellule à l'autre.

Considérons maintenant le processus qui s'accomplit par l'activité des chromatophores. Les matières assimilées dans les feuilles vertes sont transportées à l'état de dissolution vers le tubercule, pour s'y transformer en amidon de réserve. Cette métamorphose se fait au moyen des leucoplastes, dans la partie protoplasmique desquels apparaît la première trace d'amidon, sous forme d'un tout petit point, qui bientôt grossit et prend par l'iode une coloration bleue distincte. L'accroissement faisant des progrès, la base du grain d'amidon plus ou moins triangulaire ne tarde pas à atteindre la longueur du leucoplaste, tandis que dans ce dernier la limite tranchée entre la partie homogène en forme de baguette (que désormais j'appellerai le cristalloïde) et la partie protoplasmique est devenue plus obscure. Ce phénomène a amené M. Eberdt à la conclusion que le cristalloïde est résorbé au profit du grain d'amidon. Le cristalloïde ne disparaît pourtant pas, et souvent la période, durant laquelle il est encore nettement visible, ne dépend que de la position du leucoplaste et du grain d'amidon ; séparé de celui-ci par une couche plasmatique fort mince, le cristalloïde se laisse étendre passivement par lui, même jusqu'à suivre plus ou moins la courbure de sa base. Bientôt l'amidon a atteint ses dimensions définitives, et la partie plasmatique du leucoplaste est réduite au minimum.

Maintenant s'ouvre une période de repos; le tubercule est formé et les parties vertes de la plante tombent. Des coupes pas trop minces, faites à ce moment à travers le parenchyme du tubercule encore incolore, montrent les cellules gorgées d'amidon, dans lesquelles il ne me fut que très rarement possible de constater avec certitude la présence des cristalloïdes. Cependant, ils ne font jamais défaut, ainsi qu'on le verra par ce qui suit. En conséquence de la chute des feuilles qui l'enveloppent, le tubercule verdit à la lumière. Il va sans dire que ce verdissement commence dans les assises cellulaires périphériques, et particulièrement instructives sont maintenant des

coupes radiaires longitudinales. En examinant une telle coupe, à partir du centre du tubercule, on constate que les leucoplastes ont repris l'excercice de leurs fonctions. Le peu de protoplasma, qui était resté attaché au cristalloïde après la formation de l'amidon, a verdi et est devenu visible, comme mince couche, entre le grain d'amidon et le cristalloïde.

Dans les cellules moins centrales, il augmente peu à peu aux dépens d'une partie du grain d'amidon; dans celles plus périphériques encore, l'amidon a complètement disparu. On n'y trouve que de gros chloroplastes d'un vert intense.

Il faut ici distinguer nettement deux choses: l'amidon, en effet, est attaqué de deux façons différentes. Pendant que le tubercule verdit, il forme, généralement en dessous, de jeunes bourgeons, ce qui exige la dépense d'une partie de ses matériaux de réserve. A cet effet, uniformément dans toute l'étendue du tubercule, le plasma cellulaire attaque les grains d'amidon, qui, en conséquence, perdent leur structure et présentent un aspect corrodé. Mais en même temps, avons-nous vu, l'amidon est entamé par les leucoplastes, qui, eux aussi, s'accroissent à ses dépens et se transformeut en gros chloroplastes. Ce dernier processus ne se fait pas partout simultanément; il est le plus actif dans les cellules périphériques. Aussi est-ce dans celles-ci que l'amidon disparaît en premier lieu.

De cette description il ressort suffisamment que les vues de M. Eberdt sur la partie homogène, bacillaire, du chloroplaste sont inexactes. D'autres objections peuvent encore être faites à sa manière de voir. Si, pour la formation de l'amidon, la partie cristalloïde est résorbée par la partie plasmatique, comment s'expliquer qu'on la retrouve plus tard dans les leucoplastes verdissants?

Une autre preuve résulte de ce que les chloroplastes foliaires, eux aussi, contiennent deux éléments, parfaitement homologues avec ceux du leucoplaste, ainsi que le montrent leur développement et l'action de matières colorantes (brun Bismarck, bleu d'aniline, hématoxyline, jaune Martius).

D'ailleurs, quel sens cela aurait-il, d'admettre la préexistence de matériaux de réserve dans un grain de chlorophylle, qui, lui-même, en est le corps constructeur par excellence?

2. *Orchis maculata L.*

Le premier exemplaire d'Orchis maculata que j'examinai, fut un tubercule de l'année précédente, portant une jeune plante en voie de développement, dont la feuille externe avait atteint une longueur d'environ 5 ou 6 cm. Des coupes, faites à travers le parenchyme du tubercule, fixèrent immédiatement mon attention par le fait que nombre de grains d'amidon se trouvaient entourés d'enveloppes toutes particulières, qui, sous l'action d'une forte solution d'iode, prenaient une teinte brun rougeâtre et présentaient des formes diverses.

Sur la signification de ces enveloppes je demeurai longtemps dans le doute, jusqu'à ce que l'examen des feuilles vertes me mit sur la voie. Les cellules épidermiques de la feuille, tant celles du côté inférieur, que, plus distinctement encore, celles du côté supérieur, contiennent des corpuscules ronds ou ovales, absolument incolores, dans lesquels ou découvre une, ou parfois deux petites taches; que l'on se figure ces taches occupées par de l'amidon, et l'on aura approximativement l'image des grains d'amidon enveloppés du tubercule. Les chloroplastes du mésophylle foliaire présentent également une ou plusieurs petites taches incolores. Ces dernières, toutefois, sont fort difficiles à observer, parce que les liquides conservateurs ordinaires (acide picrique, acide chromique, acide chromacétique, acide chromosmique), réduisent les chloroplasmes en petites masses informes. L'étude seule du tissu vivant, dans une solution diluée de chlorure de sodium et à un grossissement considérable, met en lumière cette particularité de la structure du chloroplaste.

Une assimilation extrêmement forte a lieu dans les carpelles verts du pistil en voie de développement. Tandis qu'on

rencontre dans les cellules épidermiques de ces organes les mêmes leucoplastes que dans l'épiderme des feuilles, les chloroplastes contiennent toujours un ou deux, parfois plus de deux grains d'amidon, lesquels supplantent presque entièrement le stroma vert, qui reste alors visible comme une petite pellicule verte; traité par l'alcool, qui fait disparaître la couleur verte, ce stroma montre l'image des leucoplastes actifs du tubercule.

Voici, en effet, le processus qui s'accomplit dans le tubercule alors que celui-ci se développe et que l'amidon s'y dépose. La formation de l'amidon commence dans les parties intérieures, et de là s'étend progressivement vers la périphérie, de sorte que dans un seul tubercule on pourra étudier la formation tout entière.

Dans les assises cellulaires les plus extérieures, il ne se forme pas d'amidon, bien qu'on y trouve de nombreux leucoplastes, tout-à-fait conformes à ceux de la feuille. Plus vers l'intérieur, on voit en dedans des leucoplastes de très petits grains d'amidon, généralement au nombre de 2 ou de 3, souvent aussi de 1 ou de 4, et même au-delà. En conséquence de l'accroissement rapide de l'amidon, le leucoplaste devient bientôt moins nettement observable; il se présente alors sous la forme d'une mince pellicule, étroitement appliquée contre l'amidon et prenant une teinte jaune en présence de l'iode.

Nous avons affaire ici à une espèce très spéciale de chromatophores, et certes c'est un phénomène curieux que de voir indiquée à l'avance, dans les leucoplastes, la place qui, durant la période où la plante amasse sa provision de réserve, sera occupée par un grain d'amidon.

3. *Orchis latifolia L.*

L'Orchis latifolia, qui est très rapproché de l'O. maculata, forme son amidon exactement de la même manière. Le nombre des grains élaborés par chaque amyloplaste y est généralement aussi de deux ou de trois.

4 *Orchis Morio L.*

Bien que semblable, quant aux points essentiels, à celle des deux autres espèces d'Orchis dont il vient d'être parlé, la formation de l'amidon chez l'Orchis Morio offre cette particularité que le jeune grain d'amidon, situé d'abord à l'intérieur de l'amyloplaste, ne tarde pas à se rapprocher de la périphérie, et, en continuant à s'accroître, finit par ne plus se trouver en dedans, mais à côté de ce dernier. Ordinairement, il ne se forme qu'un seul grain d'amidon dans chaque amyloplaste.

5. *Platanthera bifolia Rchb.*

Parmi les Orchidées néerlandaises, il en est peu qui se prêtent mieux aux recherches sur la formation de l'amidon que le Platanthera bifolia. Il est vrai que les leucoplastes de la feuille et du tubercule sont plus petits que ceux des espèces d'Orchis, — auxquels ils ressemblent d'ailleurs presque entièrement en ce qui regarde la structure, — mais, rangés généralement en groupes autour du noyau cellulaire, ils se détachent avec une netteté particulière du protoplasma qui les entoure.

Dans chaque amyloplaste il se forme trois ou quatre grains d'amidon, qui le plus souvent sont situés à proximité immédiate les uns des autres et présentent une disposition régulière. A la différence des Orchis, où les grains d'amidon, dès qu'ils aient atteint un certain volume, se trouvent généralement isolés dans l'amyloplaste, leur union se continue chez le Platanthera, même dans l'amidon adulte, dont les grains par conséquent sont composés de trois ou de quatre granules simples.

C'est ici le lieu de mentionner ce que M. Eberdt a observé dans l'Epipactis palustris. A mon grand regret, l'occasion m'a manqué d'étudier cette plante moi-même. M. Eberdt

donne la description de petits corpuscules réniformes, qui se trouvent au sommet végétatif, dans l'épiderme de la tige et dans les bourgeons du tubercule, et qu'il a figurés de deux côtés différents (21 Taf. XI. ffg. 11 a et b). Dans les cellules plus centrales il rencontre tout d'un coup des grains d'amidon de la même forme, et il incline à croire que ceux-ci sont nés, par transformation, des corpuscules précités. Toutefois, il n'a pas observé de phases intermédiaires, pas plus qu'il n'a réussi à découvrir, à ces corpuscules, des grains d'amidon. En comparant sa fig. 11 b, Taf. XI, avec les leucoplastes de l'Orchis maculata, il ne paraît pas douteux que les corpuscules trouvés ne soient les leucoplastes de l'Epipactis, à forme quelque peu différente de celle des leucoplastes de l'Orchis. Je présume que, si M. Eberdt avait examiné, non seulement les sommets végétatifs et les bourgeons du tubercule, mais aussi les assises cellulaires périphériques du jeune tubercule en voie de développement, il n'eût pas manqué de trouver ces leucoplastes dans leur état d'activité.

B. DYCOTYLÉDONES.

Fam. des Renonculacées.

Ficaria Ranuncoloides Moench.

D'après M. Schimper (1, p. 193), les tubercules du Ficaria contiennent de petits amyloplastes. Je n'en ai point trouvé, mais je me garderai bien de contester la vérité de l'assertion de M. Schimper, vu que mes matériaux ont probablement été recueillis un peu trop tard, alors que les tubercules étaient déjà arrivés à leur complète maturité et que, par conséquent, il ne se produisait plus de grains d'amidon nouveaux. Ceux qui s'étaient formés les derniers, avaient déjà atteint des dimensions telles qu'ils occupaient la cellule entière, en sorte qu'il était impossible d'y observer des particularités,

Fam. des Fumariacées.

Corydalis solida Sm.

La formation de l'amidon, chez le Corydalis solida, commence alors que dans la cellule, à différents endroits, mais principalement autour du noyau, il apparaît une granulation dans le protoplasma, après quoi les granules ne tardent pas à se réunir en boule. Traitées par l'iode, ces boules prennent d'abord une teinte brun-rougeâtre, mais, dès qu'elles ont un peu augmenté de volume, elles deviennent bleues ; en même temps, elles s'aplatissent peu à peu par pression latérale.

En conséquence de ce mode de formation, les grains d'amidon adultes présentent une forme polyédrique. Dans aucune des plantes que j'ai examinées, je n'ai vu ressortir une polyédrie aussi prononcée qu'ici.

Fam. des Rutacées.

Dictamnus albus L.

Dans les racines du Dictamnus albus on trouve une quantité considérable d'amidon. Il y est élaboré directement pas le protoplasma, sans l'intermédiaire d'amyloplastes. Ici encore, le processus générateur peut s'observer le mieux dans les assises cellulaires périphériques ; il consiste en la formation d'une foule de granules, qui sont groupés autour du noyau et souvent remplissent la cellule presque entièrement.

Fam. des Ombellifères.

1. *Foeniculum vulgare* Gärtn.

Chez le Foeniculum vulgare il se produit le phénomène curieux qu'en présence de l'iode l'amidon se colore, non en bleu, mais en brun-rougeâtre. L'intensité de cette coloration est très différente dans les différentes parties de la racine ; elle est le plus faible dans les parties périphériques, et augmente vers le centre. Ici, en outre, la couleur passe au bleuâtre.

Je présume que ce phénomène est en rapport avec l'âge des grains d'amidon. Précédemment déjà, j'ai eu l'occasion d'indiquer que probablemement le premier rudiment du grain d'amidon est constitué, non pas d'amidon pur, mais d'une substance qui s'en rapproche. S'il en est ainsi, il suffit de se figurer que dans le Foeniculum vulgare les grains doivent avoir atteint un âge relativement avancé, avant d'être composés d'amidon pur.

Du reste, la formation de l'amidon n'offre ici rien de remarquable. Dans le protoplasma apparaissent un grand nombre de granules, formant le plus souvent un seul groupe dans chaque cellule. La partie du protoplasma où ils se trouvent est très transparente et ne se colore presque pas avec l'iode.

2. *Carum bulbo-castanum Koch.*

Les petits tubercules du Carum Bulbo-castanum, que j'ai examinés, contenaient une quantité considérable d'amidon, à petits grains. Ici non plus, je n'ai trouvé des amyloplastes.

3. *Torilis nodosa Gärtn.*

Chez le Torilis, par opposition au Foeniculum, les grains d'amidon encore extrêmement petits prennent déjà une couleur bleue distincte quand on les met en contact avec une solution d'iode. Ils se trouvent en grand nombre dans les cellules du parenchyme de la racine, et se montrent isolés dans le protoplasma.

Fam. des Bégoniacées.

Begonia tuberosa Hort.

Dans les assises périphériques des jeunes tubercules du Begonia on voit comment de très petits amyloplastes prennent part à la formation de l'amidon. Toutefois, cette part est petite, car, peu de temps après l'apparition du grain d'ami-

don, il n'y a plus trace de l'amyloplaste, et l'amidon continue à se développer d'une manière indépendante. Les grains d'amidon adultes présentent ordinairement une forme ronde ou ovale.

Fam. des Borraginées.

Symphytum officinale L.

Comme on le sait, la présence d'amyloplastes dans l'épiderme est, chez les Borraginées, un phénomène assez général. Chez le Symphytum officinale aussi, on trouve dans l'épiderme de la feuille et de la tige des corpuscules ovales-oblongs, quelquefois fusiformes, qu'il faut considérer comme des chromatophores L'examen du mésophylle foliaire nous apprend que les chloroplastes renferment également un pareil corpuscule et que de même dans le rhizome se trouvent des leucoplastes.

Nous avons donc ici un état semblable à celui que nous avons rencontré chez le Phajus grandifolius; en un point, toutefois, il y a une grande différence: les leucoplastes du rhizome ne prennent ici aucune part à la formation de l'amidon. Celui-ci est déposé par le protoplasna lui-même, et la fonction des leucoplastes, d'ailleurs peu nombreux, ne nous est point connue.

Voilà qui explique comment les leucoplastes du rhizome ont tout à fait le même aspect que ceux de l'épiderme; s'ils étaient actifs, ils se seraient entourés, ici comme chez le Phajus, d'une partie plasmatique, à la surface ou à l'intérieur de laquelle se serait formé l'amidon; problabement ils eussent alors ressemblé aux chloroplastes, si l'on se figure ces corpuscules débarrassés de leur couleur verte.

Fam. des Solanaeées.

Solanum tuberosum L.

La formation de l'amidon dans les tubercules du Solanum tuberosum se fait au moyen d'amyloplastes. Ces amyloplastes

étaient connus depuis longtemps: ce sont les corps nommés grains de leucophylle par M. Sachs, grains d'étioline par M. Wiesner; mais ni l'un, ni l'autre de ces observateurs n'a fait ressortir leur relation avec l'amidon.

M. Schimper a été le premier à mettre en lumière leur véritable nature, bien que ses idées soient combattues par M. Eberdt. Celui-ci voit de nouveau, dans les amyloplastes du Solanum, sa „Stärke Grundsubstanz" et il donne une description de la manière dont ils sont convertis en amidon. D'après lui ce phénomène est accompagné de fort curieux changements dans la forme de sa „Grundsubstanz". Le protoplasma de la cellule y serait l'agent de la conversion; celle-ci accomplie, il resterait plus ou moins longtemps attaché au grain d'amidon, au développement ultérieur duquel il est indispensable; puis, verdissant à la lumière, il finirait par se détacher et persisterait dans la cellule à l'état de corps isolé, cupuliforme. Mais, ni d'un tel processus, ni d'un groupement spécial des grains d'amidon par rapport au noyau cellulaire, lequel groupement se maintiendrait jusqu'à ce que les grains d'amidon aient atteint un certain volume, je n'ai pu trouver le moindre indice.

Je crois, au contraire, que dans la façon dont se forme l'amidon chez la Pomme de terre et dont les tubercules blancs verdissent, nous avons à voir un phénomène absolument semblable à celui qui se passe, par exemple, dans le rhizome de l'Iris ou de l'Hedichium (pour ne pas parler du Phajus, où, par la présence du cristalloïde de protéine, les conditions sont beaucoup plus compliquées).

Les amyloplastes ne se transforment pas en amidon, mais ils produisent un ou plusieurs grains d'amidon, auxquels ils demeurent attachés pendant longtemps. Exposés à l'influence de la lumière, ils verdissent, même lorsqu'ils ne sont plus perceptibles que comme une mince couche, bordant le grain d'amidon.

Fam. des Asclépiadacées.

Periploca graeca L.

Le parenchyme des racines du Periploca graeca est fort riche en amidon, dont les grains n'atteignent qu'une grosseur moyenne. Leur naissance s'étudie le mieux dans les assises cellulaires périphériques. On voit comment ils se spécialisent et se groupent en très grand nombre autour du noyau. De bonne heure déjà, ils prennent une couleur bleue intense après l'addition d'iode.

Fam. des Labiées.

1. *Mentha sylvestris* L.

Un rhizome adulte de Mentha sylvestris ne fit pas voir grand'chose. Les cellules médullaires, à parois assez épaisses, étaient vides; seulement au voisinage des lames criblées de la partie libérienne des faisceaux vasculaires, je rencontrai un assez grand nombre de grains d'amidon extrêmement petits. Quant à la manière dont ils se formaient, rien ne put être établi avec certitude.

Plus tard j'examinai les plus jeunes parties d'un rhizome et j'eus l'occasion d'y observer la formation de l'amidon dans le rudiment du phloème primaire. Dispersés dans la cellule, apparaissaient de petits groupes de 3 ou de 4 grains, qui d'abord faisaient l'effet d'une granulation grossière du protoplasma, puis, peu à peu, prenaient, au contact de l'iode, une couleur rouge-brunâtre, plus tard une couleur bleue. Ainsi que je l'ai constaté pour d'autres plantes encore, le protoplasma présente autour des jeunes grains d'amidon une apparence fortement hyaline et il ne s'y colore presque pas après l'addition d'iode.

2. *Stachys tuberifera* Naudin.

Les jeunes tubercules du Stachys tuberifera se prêtent fort bien à l'étude de la production de l'amidon. Générale-

ment autour du noyau, souvent aussi dans d'autres parties de la cellule, il se forme dans le protoplasma des groupes de nombreux petits grains d'amidon, groupes subdivisés en d'autres plus petits, de 3 à 7 grains. Après quelque temps, ces grains s'isolent en partie; ils sont alors, à leur complète maturité, non pas polyédriques, mais arrondis.

CHAPITRE III.

Remarques générales sur la formation de l'amidon chez les Angiospermes.

La précédente description des faits que nous a fournis l'examen de divers représentants des Angiospermes, donne lieu à quelques considérations générales.

La théorie de M. Schimper, d'après laquelle, par tout le règne végétal, dans les tissus dépourvus de chlorophylle, la transformation en amidon de substances assimilées ailleurs se ferait au moyen d'amyloplastes, a été, pendant longtemps, assez généralement admise.

Ce n'est qu'en 1887 que M. E. Belzung a combattu cette théorie dans un travail étendu, intitulé: „Recherches morphologiques et physiologiques sur l'amidon et les grains de chlorophylle" (Ann. d. Sc. nat., VIIe Série, Tome V). Les résultats de ces recherches, en tant qu'ils se rattachent directement à mon sujet, se résument en ce qui suit:

D'après M. Belzung, des grains d'amidon naissent très souvent librement dans le protoplasma, sans le concours d'aucun chromatophore, simplement par la cristallisation de la substance amylacée dissoute qui se trouve dans la cellule. Il y a donc formation libre des grains d'amidon, tant de ceux de l'amidon transitoire que de ceux de l'amidon de réserve.

Ces faits le font douter du rôle que quelques observateurs (MM. Schimper et Arthur Meyer) ont attribué aux chromatophores lorsque ces corps sont le siège de la déposition de

l'amidon; les fonctions de ces corps (formation de l'amidon, régulation de son accroissement) lui semblent au plus haut degré problématiques.

On voit que les résultats de M. Belzung s'écartent considérablement de ceux de M. Schimper et d'autres observateurs; mais, il y a bien quelque chose à rabatre de ses conclusions.

Que des grains d'amidon peuvent naître librement dans le protoplasma, nous l'avons nous-même vu en maints cas; mais il n'en résulte nullement que la fonction des leucoplastes, dans les plantes où l'on trouve des grains d'amidon attachés à ces corps ou enveloppés par eux, soit problématique.

D'ailleurs, pour des raisons que j'exposerai ci-après, le choix d'une partie des plantes qui ont servi aux recherches de M. Belzung, nommément les Légumineuses, ne me semble pas très heureux; or ce sont précisément celles-ci (Phaseolus vulgaris, Phaseolus multiflorus, Lupinus albus, Pisum sativum) sur lesquelles repose sa conclusion suivante (19 p. 203):

„Pendant la période de formation de grains l'embryon, l'albumen transitoire, les téguments, en un mot l'ovule entier (Papilionacées) est le siège d'une formation libre d'amidon, pour laquelle on ne saurait invoquer l'action d'aucun leucite, c'est-à-dire d'un générateur d'amidon, et je ne doute pas qu'on puisse étendre ce résultat à un grand nombre d'autres plantes. Les grains d'amidon naissent librement dans le protoplasma."

Bien différente est la représentation que M. Eberdt se fait de l'origine de l'amidon. Dans les plantes qu'il a examinées, il a retrouvé les corps auxquels M Schimper avait donné le nom d'amyloplastes. Comme selon lui, toutefois, ces corps ne jouent aucun rôle actif dans la formation de l'amidon, mais que c'est leur destinée d'être transformés en amidon par l'action du protoplasma, il les appelle: „Stärke-Grundsubstanz," en émettant l'opinion qu'ils n'existent pas dès le commencement dans la cellule, mais qu'ils naissent par différenciation du protoplasma.

Les raisons, alléguées par lui en faveur de son opinion, me paraissent insuffisantes. En outre, on peut encore opposer à sa manière de voir les considérations suivantes, desquelles on conclura qu'il est à priori plus vraisemblable que la fonction des leucoplastes soit active que passive.

Le système des chromatophores constitue un seul ensemble, entre les subdivisions duquel il y a une liaison des plus intimes. Cela ressort, en premier lieu, de la facilité avec laquelle ces subdivisions se transforment les unes dans les autres; en second lieu, de l'existence d'états tels que nous en avons décrits pour le Phajus et le Symphytum, où nous avons constaté chez les chloroplastes et les leucoplastes une structure parfaitement analogue; en troisième lieu, de leur origine commune.

J'ai été amené, en effet, tant par les excellentes recherches de MM. Schimper et Schmitz que par mes propres observations, à l'opinion que les chromatophores ne naissent point par différenciation du protoplasma, ainsi que le prétend M. Eberdt, mais qu'ils existent dès l'origine dans la cellule; qu'ils se transmettent de la plante mère à la plante fille et ne se multiplient que par division. Ils existent donc aussi dans l'oosphère; moi-même je les ai trouvés dans l'oosphère de l'Iris Pseudacorus, et les figures de M. Schimper (14, Taf. 1, fig. 1 et 2) ne laissent pas non plus de doute à cet égard.

Or, je ne vois aucune difficulté à admettre que, dans l'oosphère, les chromatophores soient encore tous équivalents, en d'autres termes, qu'il n'y a pas encore de distinction entre ceux qui seront plus tard des chloroplastes ou des chromoplastes, et ceux qui deviendront des leucoplastes. Les propriétés héréditaires sont donc encore les mêmes pour tous, celles-là aussi qui les mettent en rapport avec la formation de l'amidon. Est-il maintenant admissible que, pendant la courte période du développement d'un seul individu, ces dernières propriétés puissent se modifier si profondément qu'il faille attribuer à une partie des chromatophores, savoir aux chloro-

plastes, la faculté active de former l'amidon, et à l'autre partie, aux leucoplastes, la propriété passive de se laisser transformer en amidon?

Pour moi, j'estime que les leucoplastes sont réellement les corps actifs pour lesquels M. Schimper les a toujours tenus.

Il y a toutefois encore d'autres faits qui viennent à l'appui de cette manière de voir.

Ainsi on constate chez diverses plantes, telles que l'Iris florentina et le Canna gigantea, que les amyloplastes, attachés à d'assez gros grains d'amidon, ne diffèrent sous aucun rapport de ceux dont les grains d'amidon sout encort fort jeunes. Or, cela ne serait pas possible si l'amyloplaste lui-même se transformait en amidon.

La disparition de l'amyloplaste dans une phase ultérieure ne peut pas non plus être invoquée à l'appui de la théorie de M. Eberdt. La plupart des chromatophores, en effet, n'ont à exercer leur activité que durant une seule période de végétation. En automne, le chloroplaste périt avec la feuille qui tombe; le chromoplaste subit le même sort; et beaucoup de leucoplastes, notamment ceux qui se trouvent dans les tubercules, les bulbes et les graines, ne sont également actifs qu'une seule fois. C'est que la jeune plante née de ces parties végétales forme un nouveau tubercule ou bulbe et de nouvelles graines, tous pourvus de nouveaux leucoplastes. Il n'y a donc aucune raison pour que les vieux leucoplastes, après que l'amidon s'est formé et qu'il a atteint un certain volume, soient conservés. Aussi voit-on généralement — suivant les différentes plantes, à des stades différents — qu'ils disparaissent assez vite, ou bien qu'ils se détachent et, après être restés encore visibles plus ou moins longtems, périssent dans la cellule, ou, parfois, seulement avec elle.

Nous avons reconnu, toutefois, que la formation de l'amidon au moyen d'amyloplastes n'est pas un phénomène général, mais qu'on la trouve le plus chez les Monocotylédones. Ainsi, nous l'avons constatée très nettement dans les Orchidées, les Marantacées, les Zingibéracées et dans différentes espèces d'Iris, moins distinctement dans quelques Aroïdées; nous l'avons cherchée en vain chez les Liliacées et le Crocus vernus.

Parmi les Dicotylédones, le Solanum tuberosum est, dans nos observations, la seule ou les amyloplastes aient pris une part évidente à la genèse de l'amidon; cette participation était moindre chez le Begonia tuberosa; dans beaucoup d'autres Dicotylédones nous avons vu l'amidon naître par l'action directe du protoplasma, même lorsque dans la même cellule se trouvaient aussi des leucoplastes, comme c'était le cas pour le Symphytum.

En considérant que les Monocotylédones doivent être regardées comme étant de plus ancienne date que les Dicotylédones, et qu'un phénomène, assez général chez les premières, ne se rencontre que fort sporadiquement chez les secondes, ou sera tout naturellement porté à voir, dans l'activité des leucoplastes, une manifestation vitale qui s'est peu à peu affaiblie durant l'évolution des Angiospermes et a finalement, chez beaucoup de plantes, cessé d'exister.

En faveur de cette opinion plaident différents faits; l'un des plus significatifs est l'existence de tous les stades intermédiaires entre les deux états extrêmes, celui où tous les leucoplastes et chloroplastes de la plante remplissent la fonction de l'amylogenèse, et celui où les chloroplastes seuls sont des générateurs d'amidon, tandis que, dans les tissus dépourvus de chlorophylle, le protoplasma de la cellule vivante joue lui-même ce rôle [1]).

---

[1]) Dans mes recherches j'ai négligé les chromoplastes, dont l'étude m'aurait conduit trop loin.

Ainsi, chez le Philodendron grandifolium, d'après M. Schimper et d'autres observateurs, de l'amidon est formé aussi dans les cellules épidermiques de la tige et du pétiole, par les leucoplastes qu'elles renferment [1]). Ches les Orchidées s'est établi un état où cette formation n'a plus lieu; les leucoplastes de l'épiderme n'y remplissent aucune fonction. Dans d'autres plantes les leucoplastes actifs des tissus dépourvus de chlorophylle ont déjà subi une certaine réduction. C'est un pareil état qu'indiquent les leucoplastes — petits et fugaces — de Richardia oculata, Steudnera colocasioides, de quelques Scitaminées, etc.

Chez d'autres plantes encore, ces leucoplastes out disparu; un grand nombre des Dicotylédones dont nous avons parlé en fournissent des exemples.

L'arbre généalogique des Angiospermes, qu'il faut considérer, sans aucun doute, comme étant polyphylétique, est cause de la grande variété qu'on observe dans le degré de développement du système des chromatophores des diverses plantes. Si cet arbre généalogique nous était connu avec toutes ses ramifications, il ne serait pas difficile de vérifier jusqu'à quel point mes idées sur le système chromatophorien et sa fonction sont exactes, mais il s'en faut de beaucoup que nous ayons une connaissance suffisante de la position qu'occupe chaque groupe de plantes par rapport aux autres.

Pour l'état primaire qui régnait chez les Angiospermes, je tiens celui où la formation de l'amidon se faisait entièrement au moyen de chromatophores, mais où aussi, par contre, tous les chromatophores formaient de l'amidon. Les chromatophores épidermiques ont perdu les premiers la faculté de l'amylogenèse. Cette perte a eu lieu à une époque très reculée, ainsi que nous l'a appris l'examen de plantes phylogénétiquement anciennes, telles que les Orchidées. Or, c'est un fait

[1]) J'ai examiné sous ce rapport le Philodendron Sodiroi et le Ph. macrochrysum. Chez tous les deux, les choses se passaient exactement comme chez le Ph. grandifolium.

connu, que les organes qui ont perdu leurs fonctions tendent à se réduire, deviennent rudimentaires et souvent disparaissent. C'est ce que nous observons aussi pour les leucoplastes dans les cellules épidermiques; souvent ils existent encore sous forme de très petits corpuscules; chez nombre de Dicotylédones ils manquent complètement.

Mais la réduction du système des chromatophores va plus loin; elle s'étend aux leucoplastes des tissus végétaux dépourvus de chlorophylle. Eux aussi s'atténuent, et le protoplasma de la cellule se charge de leurs fonctions.

En admettant que dans les différentes branches de l'arbre généalogique des Angiospermes la réduction du système des chromatophores se soit faite de différentes manières et en différentes mesures, on s'expliquera facilement pourquoi son aspect et sa distribution sont à tel point variés.

Dans quelques groupes de plantes l'ancien état de choses s'est conservé longtemps, soit en entier, comme chez le Solanum tuberosum, soit en partie, comme chez les Borraginées, dans l'épiderme desquelles se trouvent généralement des leucoplastes bien développés; nous avons même rencontré ces corps dans le rhizome du Symphytum, mais constaté, en même temps, qu'ils ne prennent plus part à la formation de l'amidon. Dans d'autres groupes de plantes la régression du système des chromatophores a été considérable. Parmi ceux-là je compte les Légumineuses, et telle est la raison pour laquelle je n'ai pu qualifier d'heureux le choix des matériaux dont M. Belzung s'est servi dans ses recherches. Quelquefois cette régression s'est faite très rapidement; ainsi, chez les Liliacées, je n'ai pas réussi à constater la présence de leucoplastes.

Jetons maintenant un coup d'œil rapide sur le système chromatophorien des autres classes du règne végétal, afin de le comparer avec celui des Angiospermes.

Dans la classe des Algues, à une seule exception près, les

leucoplastes font encore défaut. Chez les Chlorophycées on ne rencontre généralement que des chloroplastes; chez les Characées seules, des chromoplastes et des leucoplastes; chez les Phaeophycées des phaeoplastes (M. Schimper 14, p. 34); chez les Rhodophycées des rhodoplastes (*ibid*, p. 40).

Phaeoplastes et rhodoplastes ne se transforment jamais en chromoplastes; rarement ils se convertissent en leucoplastes, mais alors ceux-ci n'ont rien à voir avec la formation de l'amidon; aussi ne voudrais-je pas les assimiler aux leucoplastes des plantes supérieures; je les considère plutôt comme des corps dégénérés.

Un peu plus compliqué que le système chromatophorien des Algues, est celui des Mousses. Chez certaines Hépatiques d'une organisation simple (Anthoceros) se rencontrent déjà les trois espèces de chromatophores, bien que les chloroplastes y prédominent toujours de beaucoup. Le rôle assigné aux leucoplastes dans les Mousses est encore de peu d'importance; peut-être sont-ce, ici également, des chloroplastes dégénérés; seules, les paraphyses de quelques Mousses foliacées contiennent des leucoplastes qui élaborent de l'amidon.

En ce qui regarde les Cryptogames vasculaires, nous nous serions attendu à un développement supérieur à celui que nous ont fait connaître les recherches de M. Schimper. Les chloroplastes sont généralement repandus, les chromoplastes ne se rencontrent que dans les rameaux fertiles de l'Equisetum arvense, les leucoplastes seulement dans les racines de l'Azolla et dans les cellules apicales. Le système chromatophorien des prothalles est sous beaucoup de rapports analogue a celui des Hépatiques inférieures. Aux Cryptogames vasculaires se joignent les Gymnospermes, ainsi que le faisait présumer l'affinité qui existe entre ces deux classes.

Le système chromatophorien atteint le plus haut degré de développement dans la classe des Monocotylédones, pour décliner de nouveau un peu, comme nous l'avons vu, dans la classe des Dicotylédones, surtout en ce qui regarde les leucoplastes.

Si donc j'essaie de me faire une idée de l'histoire du système chromatophorien chez les végétaux supérieurs, généralement parlant chez les Cormophytes, il me semble convenable de prendre pour point de départ les Bryophytes.

Nous avons vu que les Bryophytes contiennent déjà les trois espèces de chromatophores, toutefois avec prépondérance des chloroplastes, et que dans les leucoplastes des paraphyses de certaines Mousses foliacées réside déjà le pouvoir de former de l'amidon.

A partir de là, le système des chromatophores s'est développé dans deux directions différentes.

Dans l'une de ces directions, celle des Ptéridophytes, d'où plus tard sont dérivées les Gymnospermes, les chloroplastes se sont maintenus à leur degré de développement, et aucun progrès n'est à reconnaître pour les chromoplastes et les leucoplastes. Cela explique pourquoi je n'ai pas réussi à trouver trace de leucoplastes dans le rhizome, si riche en amidon, du Pteris aquilina, ni dans les racines de quelques espèces de Cycas. Je n'ai pu y constater qu'une formation libre d'amidon aux dépens du protoplasma.

Il en est tout autrement dans la direction où se sont développées les Angiospermes. Ici, chez les Monocotylédones, le pouvoir amylogénique des chromatophores ainsi que leur dispersion ont pris un grand essor, pour décroître de nouveau dans les formes postérieures des Dicotylédones. Il en est résulté que dans ces dernières, bien que chez beaucoup d'entre elles l'ancien état de choses, ou du moins son souvenir, se soit longtemps perpétué, une partie importante de l'amylogenèse, à savoir la formation de l'amidon de réserve, a été reprise par le protoplasma.

C'est ici le lieu de faire quelques remarques sur la nature chimique du processus de l'amylogenèse.

Il y a peu d'années, l'hypothèse de M. v. Nägeli, d'après

laquelle les grains d'amidon seraient composés de deux substances, la granulose et la cellulose, était généralement admise. Cette hypothèse s'appuyait principalement sur le fait connu, qu'en traitant des grains d'amidon de Solanum tuberosum, à la température de 40—50° C., par la salive, on obtient des squelettes, qui produisent des réactions tout à fait semblables à celles de la cellulose de la paroi cellulaire.

En 1886, toutefois, a paru un travail de M. Arthur Meyer (19), dans lequel il démontre l'impossibilité de soutenir cette hypothèse, et donne une autre explication du phénomène.

Déjà en 1863, M. v. Nägeli avait reconnu que les squelettes s'obtiennent non seulement par l'action de la salive, mais aussi par celle d'acides dilués, et que ces deux espèces de squelettes donnent des réactions tellement semblables, qu'on les a, depuis lors, regardés comme un même corps.

La grande différence entre l'hypothèse de M. v. Nägeli et celle de M. Arthur Meyer consiste en ce que, d'après la première, les squelettes sont formés d'une substance préexistant dans le grain d'amidon, d'après la seconde, d'un produit de la transformation de la matière amylacée.

Selon M. Meyer, ce produit n'est autre que l'amylodextrine, découverte par M. Musculus en 1870.

L'amylodextrine se forme quand on fait agir sur l'amidon, lentement et à une température pas trop élevée, des acides ou des ferments. Elle est insoluble dans l'eau froide, comme l'amidon, et s'obtient sous la forme de sphéro-cristaux. L'action des acides ou des ferments ne doit toutefois pas être trop forte, ni de trop longue durée, car alors la transformation va plus loin et il se forme du sucre.

La comparaison de ces sphéro-cristaux avec les squelettes d'amidon, qu'ils soient produits par la salive ou par les acides, amène M. Meyer à la conclusion, que ces trois espèces de corps sont identiques; à mon avis, les résultats de ses expériences l'y autorisent.

Dans la plante vivante, l'amidon est attaqué par des agents de même nature, et là aussi, par conséquent, l'amylodextrine sera le premier produit de transformation. Pour vérifier cette conséquence, j'ai, chez différentes plantes, examiné l'amidon à une époque où il était employé à la formation de jeunes organes, et pour quelques-unes de ces plantes, notamment l'Hedychium et le Phajus, j'ai effectivement réussi à obtenir des réactions parfaitement semblables à celles de l'amylodextrine. Particulièrement chez l'Hedychium, le grain d'amidon, tout en conservant intacte sa structure, montrait distinctement, au contact de l'iode, une coloration en rouge-brunâtre dans les parties du rhizome où naissait une jeune pousse.

Or, dans le cours de mes recherches, mon attention avait été plus d'une fois éveillée par le fait qu'une réaction exactement semblable s'observait chez les jeunes grains d'amidon de quelques végétaux. En parlant du Muscari botryoides, j'ai déjà signalé ce phénomène, et supposé possible que le premier rudiment du grain d'amidon ne soit point de l'amidon pur, mais une matière très voisine; chez le Foeniculum vulgare, j'ai vu que des grains ayant déjà atteint un volume assez considérable prenaient encore, en présence de l'iode, une teinte rouge-brunâtre, qui passait peu à peu au bleu, à mesure qu'on approchait du centre de la racine, où les grains sont le plus âgés et le plus gros.

Aussi, je me risque à émettre l'hypothèse, que le premier rudiment du grain d'amidon est un dépôt d'amylodextrine; que nous avons donc ici, au moment où les matériaux de réserve passent à l'état solide et par là se soustraient à l'action agressive des acides et ferments de la plante, un processus exactement semblable, mais de sens inverse, à celui qu'on observe lorsque les matériaux de réserve sont consommés et de nouveau soumis à l'action des corps agresseurs.

Cette apparition temporaire de l'amylodextrine, lors de la formation de l'amidon, je l'ai reconnue tant chez les

plantes dont l'amidon est élaboré par des amyloplastes, que chez celles où le protoplasma remplit cette fonction. Toutefois, la durée de la période où la présence de l'amylodextrine se laisse constater par voie micro-chimique, est extrêmement variable.

Si je viens de prendre le Foeniculum vulgare pour exemple du cas où cette période est très longue, le Torilis nodosa, qui appartient à la même famille, peut être cité comme exemple de l'autre extrême, car, chez cette plante, de très petits grains d'amidon se colorent déjà distinctement en bleu. Probablement, il intervient ici des facteurs dépendant de la composition du protoplasma et du suc cellulaire, composition qui — pour nous en tenir au même exemple — est sans doute un peu autre chez le Foeniculum que chez le Torilis, mais d'ailleurs aussi peu connue pour ces deux plantes que pour toutes les autres.

Aux considérations précédentes s'en rattachent d'autres, touchant le pouvoir, tant des chromatophores que du protoplasma, de transformer en amidon les hydrates de carbone dissous. M. Arthur Meyer l'a nommé le pouvoir condensateur, parce qu'il permet aux chromatophores et au protoplasma de polymériser (condenser) les hydrates de carbone du plus faible poids moléculaire (dextrose, α-acrose, lévulose) et de les convertir ainsi en amidon, dont le poids moléculaire est beaucoup plus grand, environ six fois d'après M. Sachse, jusqu'à douze fois suivant M. Griessmayer.

A raison de ces poids moléculaires, M. Meyer divise les hydrates de carbone en quatre groupes :

α. Glucoses. $C_6H_{12}O_6$ Dextrose, Lévulose, Galactose.

β. Groupe du sucre de canne. $C_{12}H_{22}O_{11}$. Sucre de canne.

γ. Groupe de l'inuline. $(C_6H_{10}O_5)^6$ Inuline, Lactosine, Sinistrine.

δ. Groupe de l'amidon. $(C_6H_{10}O_5)^{12}$ (?). Amidon.

Des expériences, faites à ce sujet, lui ont appris que les hydrates de carbone du plus faible poids moléculaire se diffusent le plus facilement, fait qui, indépendamment des résultats d'autres recherches, rend déjà probable, pour des raisons d'utilité, que la forme sous laquelle les matières nutritives assimilées par la plante sont transportées de cellule en cellule, est celle du groupe α.

En ce qui regarde la facilité de transport, ce serait alors le sucre de canne qui se rapprocherait le plus du groupe α. Cela est d'accord avec la présence de cette substance dans le bois printanier de beaucoup d'arbres.

Mais, là où les hydrates de carbone n'ont plus besoin d'être transportés, nous les rencontrons sous la forme des groupes γ et δ, à savoir, comme inuline et amidon. Pour nous borner à l'amidon, il est évident qu'il doit y avoir un agent qui condense en amidon les glucoses. Or, cet agent, on le trouve dans les chromatophores, et, là où les chromatophores ne prennent aucune part à la formation de l'amidon, dans le protoplasma.

En rattachant ceci à l'idée que j'ai énoncée plus haut, savoir, qu'au cours des temps, chez la plupart des groupes de Dicotylédones, la fonction de l'amylogenèse dans les organes dépourvus de chlorophylle a passé peu à peu au protoplasma, nous arrivons à la conclusion, que le pouvoir condensateur a été, à l'origine, une propriété des chromatophores. Avec la faculté assimilatrice, les chloroplastes ont conservé ce pouvoir condensateur; les leucoplastes l'ont perdu, et par suite, ne remplissant plus de fonctions dans la cellule végétale, ils ont dégénéré et souvent disparu complètement. Le protoplasma, n'ayant plus à fournir des matières pour la croissance des leucoplastes et ayant peu à peu pris à ces derniers leur faculté condensatrice, forme désormais lui-même les matières de réserve nécessaires à la plante si bien que, chez la plupart des végétaux supérieurs, les Dicotylédones, une voie plus courte a été obtenue pour la formation de l'amidon.

RÉSUMÉ DES RÉSULTATS.

1. La formation de l'amidon de réserve chez les Angiospermes se fait tant par l'activité des leucoplastes, que par l'action directe du protoplasma.

La première de ces conditions, que l'on rencontre dans beaucoup de Monocotylédones, mais dans peu de Dicotylédones, doit être regardée comme constituant l'état primaire. De cet état primaire est dérivé le second état, qui prédomine chez les Dicotylédones.

2. En corrélation avec ce changement, il se produit chez les Dicotylédones une réduction du système chromatophorien, en ce qui concerne les leucoplastes. Ces corps, privés de toute fonction, se rapetissent, et dans beaucoup de plantes ont disparu complètement.

3. Le premier rudiment du grain d'amidon est probablement un dépôt d'amylodextrine.

4. La faculté de polymériser des hydrates de carbone à faible poids moléculaire (les produits d'assimilation transportés de cellule en cellule) en hydrates de carbone à poids moléculaire plus élevé (la forme définitive des matériaux de réserve) doit être attribuée primitivement aux leucoplastes. Dans beaucoup de plantes supérieures, ce pouvoir de condensation a passé plus tard au protoplasma.

NOTE ADDITIONNELLE.

Les Annales des Sciences Naturelles, VIIe Serie, T. XIII, contiennent un deuxième travail de M. Belzung: „Nouvelles recherches sur l'origine des grains de chlorophylle," qui n'est venu à ma connaissance qui depuis peu, mais par lequel mes vues, ci-dessus exposées, n'ont pas été modifiées.

Les objections que j'ai faites au choix des matériaux dont

M. B. s'est servi dans ses études subsistent toujours, puisque ses recherches out porté exclusivement sur quelques Légumineuses. A cela, j'ajouterai ce qui suit:

M. Belzung croit que la réponse aux diverses questions touchant les leucites et l'amidon ne peut être trouvée que par „des observations nombreuses et surtout complètes, prenant le grain d'amidon au moment même de son apparition dans des embryons très jeunes, sinon dans l'œuf, et le suivant à travers ses métamorphoses jusqu'à sa complète disparition."

Le moment où, dans l'oospère fécondée, l'embryon commence à se développer, serait donc aussi le moment d'entreprendre les recherches sur le mode de formation de l'amidon. A mon avis, cette manière de voir est inexacte.

L'histoire biologique de l'amidon ne date pas du même instant que celle de la plante; elle ne commençe que lorsque, — par suite de l'assimilation de la jeune plante et comme produit de cette assimilation, — il y a, pour la première fois, déposition d'amidon, n'importe en quel endroit. L'amidon que l'on trouve dans le germe, dans les cotylédons ou dans l'endosperme, provient encore de la plante mère; ses „métamorphoses" ne sont point de nature primaire, et sa „complète disparition," phénomène habituel, précède immédiatement le moment où commencera (si je puis m'exprimer ainsi) le développement d'une nouvelle génération d'amidon.

PRINCIPAUX OUVRAGES à CONSULTER.

1. A. F. W. Schimper. Untersuchungen über die Entstehung der Stärkekörner. Bot. Ztg. 1880. no. 52.
2. A. F. W. Schimper. Untersuchungen über das Wachsthum der Stärkekörner. Bot. Ztg. 1881, no. 13, 14, 15.
3. C. von Nägeli. Das Wachsthum der Stärkekörner durch Intussusception. Bot. Ztg. 1881, no. 41, 42.

4. Arthur Meyer. Ueber die Structur der Stärkekörner. Bot. Ztg. 1881, no. 51, 52.
5. Schmitz. Die Chromatophoren der Algen.
6. A. F. W. Schimper. Ueber die Entwicklung der Chlorophyllkörner und Farbkörper. Bot. Ztg. 1883, no. 7, 8, 9.
7. A. F. W. Schimper. Ueber die Gestalt der Stärkebildner und Farbkörper. Bot. Centralbl. 1882, no. 48.
8. Ed. Strasburger. Ueber den Bau und das Wachsthum der Zellhäute. Jena, 1882.
9. Arthur Meyer. Ueber Chlorophyllkörner, Stärkebildner und Farbkörper. Bot. Centralbl. 1882, no. 48.
10. A. F. W. Schimper. Ueber die Entwicklung der Chlorophyllkörner und Farbkörner (Nachtrag). Bot. Ztg. 1883, no. 10.
11. Arthur Meyer. Das Chlorophyllkorn in chemischer, morphologischer und biologischer Beziehung. Leipzig, 1883.
12. Arthur Meyer. Ueber Krystalloide der Trophoplasten und über die Chromoplasten der Angiospermen. Bot. Ztg. 1883, no. 30, 31, 32.
13. A. F. W. Schimper. Erwiderung. Bot. Ztg 1883, no 49.
14. Schmitz. Beiträge zur Kenntniss der Chromatophoren. Pringheim's Jahrb. Bd. XV.
15. A. W. F. Schimper. Untersuchungen über die Chlorophyllkörner und die ihnen homologen Gebilde. Pringheim's Jahrb., Bd. XVI.
16. Arthur Meyer. Ueber die Assimilationsproducte der Laubblätter angiospermer Pflanzen. Bot. Ztg. 1885, no. 27, 28, 29, 30, 31, 32.
17. A. F. W. Schimper. Ueber Bildung und Wanderung der Kohlenhydrate in den Laubblättern. Bot. Ztg. 1885, no. 47, 48, 49.
18. Arthur Meyer. Bildung der Stärkekörner aus Zuckerarten, Mannit und Glycerin. Bot. Ztg. 1886, no. 5, 6, 7, 8.
19. Arthur Meyer. Ueber die wahre Natur der Stärke-Cellulose Nägeli's. Bot. Ztg. 1886, no. 41, 42.

20. E. Belzung. Recherches morphologiques et physiologiques sur l'amidon et les grains de chlorophylle. Ann. d. sc. nat. VIIe Série. V. pag. 179—310 (1887).
21. O Eberdt. Beiträge zur Entstehungs-geschichte der Stärke. Pringheim's Jahrb. Bd. XXII.
22. Emil Fischer. Synthesen in der Zuckergruppe. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Jahrgang XXIII.
23. E. Belzung. Sur le développement de l'amidon. Journal de Botanique. 5e Année. pag. 5—13 (1 Janv. 1891).

OBSERVATIONS ET EXPÉRIENCES SUR LE CŒUR SUSPENDU,

PAR

Th. W. ENGELMANN.

I. *La méthode de suspension.*

1. Introduction.

Un procédé très simple et présentant maints avantages sur les autres méthodes en usage pour l'étude et la démonstration graphiques des mouvements du cœur, consiste à passer à travers la paroi cardiaque un petit crochet à pointe effilée et à le laisser tirer sur un léger levier inscripteur, qui amplifie les mouvements. L'introduction du crochet pouvant se faire sans perte de sang, le procédé est applicable au cœur encore en place dans l'être vivant et traversé par le courant sanguin. Mais son utilité n'est pas moindre, comme l'ont déjà fait voir les recherches de M. W. H. Gaskell [1]), faites d'après une méthode analogue, quand on opère sur le cœur excisé, qui doit alors être saisi par une pince et suspendu dans une enceinte humide. Suivant que le crochet a été fixé en tel ou tel point du cœur, on peut, en s'aidant au besoin de pinces à pression, de ligatures, de séparations au scalpel, etc., faire agir sur le levier toutes les parties ou sections de l'organe, ou seulement quelques-unes d'entre elles, et cela dans diverses directions et sur une étendue plus ou moins considérable. On parvient ainsi à une analyse très approfondie des propriétés et des

---

[1]) *Philos. Transact.*, 1882, III, p. 993.

actions des appareils neuro-musculaires qui constituent le cœur. A cause de la variété des conditions dans lesquelles le procédé peut être mis en œuvre et des buts qu'on peut se proposer en l'employant, on ne saurait en présenter utilement, d'une manière générale, une description et une critique détaillées. Celles-ci doivent être données pour chaque cas en particulier. Dans cette première communication, je me bornerai à ce qui concerne l'application de la méthode au cœur non séparé du corps et fonctionnant dans des conditions aussi normales que possible.

Avant d'entrer en matière, toutefois, je crois devoir dire quelques mots de la terminologie dont il sera fait usage dans ce qui suit. Ailleurs [1]), j'ai tout récemment appelé l'attention sur le besoin d'un mode de désignation uniforme et concis pour les portions d'organe, les actes et les relations chronologiques qu'il importe le plus de distinguer dans le mouvement du cœur; j'ai aussi appuyé sur la nécessité de fixer rigoureusement le sens des termes employés, et, à l'un et l'autre égard, j'ai fait des propositions, qu'il ne semblera sans doute pas inopportun, de reproduire ici sommairement, avec leur justification. Les expressions les plus importantes, telles que systole, diastole, pause, période cardiaque, sont prises par des auteurs différents dans une acception toute différente et ne conservent pas même toujours, chez le même auteur, une signification constante; très souvent, en outre, il n'est pas facile de savoir quel est, au juste, le sens attribué. Pour nombre d'actes et d'intervalles de temps, qu'il s'agit de distinguer et de désigner nettement dans l'analyse exacte de l'activité cardiaque, on manque absolument d'expressions brèves et n'offrant aucune ambiguïté; on doit se tirer d'affaire avec de longues circonlutions. Il m'a paru possible de trouver une terminologie

---

[1]) *Vorschläge zu einer Terminologie der Herzthätigkeit*, dans *Festschrift für* A. v. Kölliker. — *Zeitschr. f. wiss. Zool.*, T. LIII, Suppl., 1892, p. 207.

simple, qui joignît l'avantage de la précision et de la brièveté à celui d'une applicabilité générale. Je la donne ci-dessous, avec les définitions et les explications de signes nécessaires, comme un premier essai, susceptible d'être perfectionné et complété. Comme elle est née, en premier lieu, du besoin que j'en éprouvais pour les recherches dont il va être question, elle se rattache essentiellement aux faits observés sur le cœur des grenouilles et des mammifères.

2. *Terminologie de l'activité cardiaque.*

1) Symboles anatomiques.

C — Le cœur pris dans son ensemble.
Si — Sinus venosus.
A — Atrium, oreillette; en particulier:
  Ae — Atrium dextrum.
  Ai — Atrium sinistrum.
V — Ventricule; en particulier:
  Ve — ventr. dexter.
  Vi — „ sinister.
B — Bulbus arteriosus.
Ao — Aorta.
Pu — Arteria pulmonalis.
v — valvula venosa s. atrioventicularis; en particulier:
  ve — valvula venosa dextra (tricuspidalis).
  vi — „ „ sinistra (bicuspidalis s. mitralis).
a — valvula arteriosa s. semilunaris; en particulier:
  ae — valvula semilun. arter. pulmonalis.
  ai — „ „ „ aortae.
  aB — valvula spiralis bulbi arteriosi.

2) Symboles pour les actes principaux de l'activité cardiaque.

a) mécaniques.
  s — Systole, à savoir, plus spécialement, la contraction active,

physiologique, de la paroi musculaire cardiaque; par ex.:
A_s — Systole des ventricules.

s_1 — la contraction passive, purement élastique, qui se produit à la suite de la diminution de pression dans la capacité intérieure.

d — Diastole, à savoir, plus specialement, le relâchement actif, physiologique, de la paroi musculaire cardiaque; par ex.:
V_d — relâchement du ventricule.

d_1 — la dilatation passive, purement élastique, à la suite de l'accroissement de pression dans la capacité intérieure.

$c = s + d$ — Le mouvement total; par ex.:
C_c — le mouvement du cœur pris dans son ensemble, depuis le commencement de Si_s jusqu'à la fin de B_d.
$V_c = V_s + V_d$, et ainsi de suite.

V — Fermeture des valves; par ex.:
Vv — fermeture des valves auriculo-ventriculaires.
Vae — „ „ „ pulmonaires.

Λ — Ouverture des valves; par ex.:
Λa — ouverture des valves semi-lunaires.
Λvi — „ de la valve mitrale.

b) acoustiques,

t — Ton cardiaque; en particulier:
te — ton provenant du cœur droit.
ti — „ „ „ „ gauche

t_1 — premier ton cardiaque.

t_2 — deuxième ton cardiaque; par ex.:
te_2 — ton des valves pulmonaires.

c) électriques.

ς — Electro-négativité croissante (à distinguer encore, en cas d'oscillation double: ς_1 et ς_2).

δ — Electro-positivité croissante (de même, éventuellement: δ_1 et δ_2).

$\gamma = \varsigma + \delta$ — le phénomène électrique total (en cas d'oscillation double: $\gamma = \varsigma_1 + \delta_1 + \varsigma_2 + \delta_2$).

3) Symboles chronologiques, c.-à-d. signes pour les principaux intervalles de temps et relations chronologiques de l'activité cardiaque

T — Durée d'une période cardiaque, c.-à-d. de l'intervalle qui s'écoule entre une phase de l'activité cardiaque et le retour de cette même phase; c'est donc la valeur qui détermine le temps, la fréquence, de la pulsation cardiaque; par ex: $T_s = V_s - V_s$.

F — La fréquence du pouls, c.-à-d. le nombre des systoles qui se produisent en une minute.

p — La pause, c.-à-d. l'espace de temps compris entre la fin de la diastole active d et le commencement de la systole active s de la même section du cœur ou de la section immédiatement suivante; par ex.:

V_p — intervalle entre la fin de V_d et le commencement de la V_s suivante.

R — Durée d'une révolution cardiaque, c.-à-d. de la somme de tous les mouvements successifs qui appartiennent à un même battement du cœur; par ex.; de Si_s jusqu'à la fin de B_d. Généralement, dans le cas normal: $R =$ durée de C_c.

P — Durée de la péristaltique cardiaque, c.-à-d. du temps qui s'écoule entre le commencement de l'activité du premier segment cardiaque et le commencement de l'activité du dernier segment; c'est donc la mesure réciproque de la rapidité avec laquelle le processus d'excitation se propage du premier segment au dernier; par ex.:

$P_s = Si_s - B_s$ ou $P_s = Si_s - B_s$.

Rh — Rythme de l'activité cardiaque, c.-à-d. rapport de grandeur des intervalles entre les actes particuliers d'une révolution du cœur.

$i_1 = t_1^2$ — L'intervalle entre le premier et le deuxième ton cardiaque.

$i_2 = t_2^1$ — L'intervalle entre le deuxième et le premier ton cardiaque; par conséquent $i_1 + i_2 = T$.

La désignation des autres espaces de temps se fera d'une manière analogue; par ex.:

$\wedge v$ — V_s — L'intervalle entre l'ouverture des valvules auriculo-ventriculaires et le commencement de la systole ventriculaire: ce qu'on appelle le temps de réplétion du ventricule.

$\vee v$ — $\wedge a$ — L'intervalle entre la fermeture des valvules auriculo-ventriculaires et l'ouverture des valvules semi-lunaires: ce qu'on appelle le temps de tension („Spannungszeit") du ventricule.

$a \begin{smallmatrix}\vee\\ \wedge\end{smallmatrix}$ — L'intervalle entre l'ouverture et la fermeture des valvules semi-lunaires: ce qu'on appelle le temps d'évacuation ou d'expulsion du ventricule.

Eclaircissements au sujet de quelques-unes des désignations précédentes.

Systole (*s*). Notre définition est conforme à l'étymologie aussi bien qu'à l'usage de la plupart des physiologistes [1]). D'autres [2]) entendent par systole la partie de l'activité ventriculaire qui s'écoule entre le premier et le second ton du cœur; d'autres encore, l'acte par lequel le sang est chassé des ventricules dans les grosses artères. Suivant notre terminologie, ces deux dernières notions correspondent aux intervalles désignés ci-

---

[1]) Comp. Joh. Müller, *Handbuch d. Physiol.*, 1ère éd., I, p. 162. — C. Ludwig, *Lehrb. d. Physiol.*, 2e éd., II, p. 88. — F. C. Donders, *Physiologie des Menschen*, 2e éd., p. 26. — L. Hermann, *Lehrb. d. Physiol*, 8e éd., p. 61. — Rollett, dans Hermann, *Handbuch der Physiologie*, IV, p. 149.

[2]) Par exemple, tout récemment, M. von Frey, dans un travail très distingué: *Die Untersuchung des Pulses* etc., Berlin, 1892, p. 120.

dessus par i_1 et $a\overset{\vee}{\wedge}$. Ces intervalles, toutefois, ne sont nullement égaux à la durée de s, et leur rapport n'est pas non plus toujours le même. La durée de notre s est en tout cas, dans le cœur traversé par le sang, plus grande que le „temps d'évacuation" $a\overset{\vee}{\wedge}$. La même remarque s'applique à i_1, vu que cet intervalle est égal à la somme du „temps de tension" et du „temps d'évacuation." D'un autre côté, s n'est pas nécessairement égal à i_1. Ni le commencement ni la fin de ces deux intervalles n'ont besoin, en effet, de coïncider exactement. Dans le cœur vide de sang, il n'y aurait, d'après la seconde et la troisième définition, plus du tout de systole ventriculaire, ce qui est évidemment par trop en désaccord avec le langage ordinaire. Une autre considération, non moins importante, c'est que, en adoptant l'une de ces définitions, il faudrait, pour rester conséquent, donner d'autres dénominations que celle de „systole" aux actes de Si_s, A_s, B_s, lesquels sont pourtant absolument analogues à la systole ventriculaire.

Au reste, notre propre définition a besoin, elle aussi, d'être précisée davantage, dès qu'il s'agit de l'application pratique. Car la détermination de s d'après cette définition donne encore des résultats un peu différents, selon la manière dont on observe la systole. Habituellement, on se sert à cet effet des actions mécaniques de la contraction. Mais celles-ci, dans le cœur traversé par le sang, sont essentiellement de trois espèces différentes, et leur étude exige par conséquent trois espèces de méthodes. En égard à la terminologie qui a cours, ces méthodes se laissent le mieux désigner par les épithètes de myographiques, pléthysmographiques et tonographiques.

D'abord, au commencement de la systole, par suite du raccourcissement actif des fibres, *l'étendue de la surface* de la paroi musculaire diminue, et avec elle change, presque toujours synchroniquement, la *forme* de la section cardiaque dont il est question. Ces changements sont différents pour chacune des sections, à cause des différences de la musculature ou,

plus généralement, de la structure de la paroi; en outre, dans chaque cas particulier, ils dépendent de la réplétion, de la tension, de la situation etc. de la partie considérée. A l'inscription de ces changements servent les *méthodes myographiques*.

L'objet de l'étude *pléthysmographique* est la détermination des changements de *volume* occasionnés par la systole. En général, dans la systole, il ne s'agit que de diminution du volume. Mais il n'est pas nécessaire que cette diminution se produise dès le début de la systole, car elle suppose que le sang puisse s'échapper. Lorsque cela n'est pas le cas, comme il arrive par exemple dans l'intervalle $\bigvee v - \bigwedge a$, le volume reste le même, en dépit de la contraction progressive, et le seul effet réalisé est l'accroissement de la *tension de la paroi musculaire* et de la *pression intracardiaque*, objet des méthodes *tonographiques*. Cette dernière action, elle non plus, ne commence pas nécessairement au même instant que la systole *s*, car un changement de forme de la surface pourrait se produire sans qu'il en résultât, tout d'abord, une tendance à la diminution de la capacité. Cela dépendra de la forme particulière que la section cardiaque en question présentait avant le début de la systole, ainsi que du mode d'action de ses fibres musculaires, considéré par rapport à l'espace et au temps. On peut même concevoir un abaissement de la pression intracardiaque au début de *s*, vu que la forme initiale n'a pas besoin d'être, nécessairement, celle qui correspond au plus grand volume. Celui-ci pourrait n'être atteint qu'un peu plus tard. A la vérité, ce cas hypothétique n'est sans doute jamais réalisé.

La manière dont les choses se passent à la fin de la systole donne lieu à des considérations analogues.

Il suit de là que, pour la détermination pratique de la durée et de l'allure de la systole active, l'enregistrement du raccourcissement des fibres musculaires, c'est-à-dire un procédé myographique, paraît être en principe le plus correct. La méthode habituelle, désignée, au sens restreint du mot, sous

le nom de méthode *cardiographique* (enregistrement du choc de cœur à travers la paroi thoracique, suivant le procédé de M. Marey ou par l'application de leviers inscripteurs), n'est pas purement myographique, vu que, avec elle, les courbes sont influencées aussi par les changements de volume et de situation des différentes parties du cœur [1]). Cela ne veut pas dire, d'ailleurs, qu'entre certaines limites ces courbes ne puissant très utilement servir à l'étude de la systole. Mais l'appréciation de ces limites exige dans chaque cas une recherche particulière, à la fois expérimentale et théorique, dont la difficulté n'est, je pense, plus douteuse pour personne.

De la systole active s, due à la contraction physiologique du muscle, j'ai distingué, en la désignant par s_1, la contraction passive, purement élastique, qui doit se produire aussitôt que la pression du sang, cause de distension pour la paroi musculaire, vient à diminuer.

En général, elle n'apparaît pas comme élément indépendant dans le phénomène; occasionnellement, toutefois, elle peut y être reconnue. Lorsque, par exemple, le ventricule a été subitement et fortement dilaté par une grande masse de sang, refoulé par l'oreillette, le ventricule, dès que l'oreillette commence à se relâcher et que par suite la pression diminue dans A et dans le V communiquant encore avec elle, éprouve une contraction élastique, souvent assez sensible dans les courbes avant la systole active s.

---

[1]) Même dans l'analyse et la critique approfondies que M. von Frey a faites des méthodes cardiographiques (*loc. cit.*, p. 102 à 123), l'influence en question ne me paraît pas encore estimée à toute sa valeur. Quant à moi, du moins, je ne puis trouver dans les figures données à ce sujet (*l. c.*, p. 113, fig. 39) la preuve que le cardiogramme fourni par le choc du cœur soit essentiellement une *Zuckungscurve* (courbe de contraction). La forme des courbes est, en effet, tout autre avant et après l'hémorrhagie ou la compression des veines. La durée de contraction, elle aussi, paraît être foncièrement différente, — au moins si les abscisses représentent des intervalles de temps égaux.

Diastole. A celle-ci s'appliquent entièrement les remarques faites à propos de la systole. Seulement, tous les changements y sont affectés du signe contraire. Le relâchement physiologique d s'y laisse distinguer de la dilatation élastique d_1 encore plus fréquemment et plus facilement que s de s_1. Lorsqu'une pause cardiaque est nettement accusée, les deux actes sont bien séparés dans le temps, aussi bien en V qu'en B; d'abord s'accomplit d, sans changement de volume sensible ou du moins notable de V par rapport à B; ensuite, après une pause appréciable, se produit, accompagnée d'une forte augmentation de volume et d'un changement de forme tendant vers la forme sphérique, la diastole passive d_1, due au refoulement du sang par la systole s de la section cardiaque précédente.

La distinction et la délimitation entre la diastole d et la *pause* p demandent encore quelques observations particulières. J'ai défini la pause comme étant l'espace de temps compris entre la fin de la diastole active d et le commencement de la systole active s de la même section du cœur ou de la section immédiatement suivante. Plusieurs n'entendent par ce mot que le temps qui s'écoule entre le commencement de la diastole ventriculaire et le commencement de la systole auriculaire la plus rapprochée. M. Rollett, par exemple, dit [1]; „Le temps pendant lequel les deux oreillettes ainsi que les deux ventricules se trouvent dans l'état de diastole est désigné sous le nom de pause." D'autres [2]) rapportent à la diastole tout l'intervalle i_2 compris entre le deuxième et le premier ton cardiaque, ou bien regardent les termes diastole et pause comme synonimes [3]). Donders écrit [4]): „Le temps durant lequel les oreillettes et les ventricules *restent*" (c'est moi, E., qui souligne) „dilatés, est aussi quelquefois appelé pause."

---

[1]) Hermann, *Handbuch der Physiologie*, IV, 1, p. 154.

[2]) M. von Frey, *cor. lit.*, p. 120.

[3]) C. Ludwig, *Lehrb. d. Physiologie*, 2e éd., p. 88.

[4]) *Physiologie des Menschen*, 2e éd., p. 26.

Les considérations suivantes me paraissent justifier notre définition.

Au début de la diastole, l'activité du muscle cardiaque ne *pause* pas encore; il s'y passe alors encore d'autres phénomènes que dans le muscle vraiment relâché : par exemple, l'allongement actif des fibrilles musculaires. Autre chose est le retour à sa longueur primitive d'un muscle raccourci par une contraction physiologique, avec échanges nutritifs exaltés, autre chose le retour d'un muscle en repos, flaccide, qui a été comprimé élastiquement dans le sens longitudinal.

Pratiquement, à la vérité, il est souvent impossible de fixer avec précision l'instant où l'acte du relâchement est terminé et où, par suite, a commencé l'état de repos véritable. Le passage de l'un à l'autre se fait ordinairement sans démarcations sensibles, comme le montrent surtout, d'une manière frappante, les phénomènes du raccourcissement résiduel ou de la contracture. C'est ainsi que, en cas de grande fréquence du pouls, V_d peut être suivie immédiatement de V_s, sans que la courbe de contraction du ventricule présente une partie horizontale. Il en est de même lorsque la contraction et le relâchement sont fortement prolongés sous l'influence du froid. Mais en cas d'excitation du pneumogastrique, souvent aussi après application de la chaleur, la fin de V_d et le commencement de la V_s suivante sont nettement séparés par une portion horizontale, — la pause. Une pause qui dure des quarts de minute, ou plus, telle qu'on l'obtient en tétanisant les fibres inhibitoires, peut certes, comme *état* du relâchement complet, bien être distinguée, par une dénomination particulière, de la diastole, c'est-à-dire de l'*acte* du relâchement.

D'après notre définition, les p des différentes sections du cœur sont en général différentes. Presque sans exception, peut-être toujours, Si_p, c'est-à-dire la pause entre la fin de Si_d et le commencement de la Si_s suivante, est plus longue que A_p, et celle-ci plus longue que V_p. A égale fréquence du pouls, le sinus se repose donc chaque fois plus longtemps que l'oreil-

lette, et celle-ci plus longtemps que le ventricule, — ce qui, soit dit en passant, est un fait important et donnant lieu à toute sorte de considérations.

Entre la fin de la *d* d'une section cardiaque et le commencement de la *s* de la section suivante il peut aussi, en certaines circonstances, se trouver des pauses, qui sont alors faciles à représenter simplement; par exemple: $p\frac{A}{Si}$, pour la pause entre la fin de Si_d et le commencement de A_s. Une pause du cœur proprement dite, c'est-à-dire une pause entre la fin de V_d ou de B_d, et le commencement de la Si_s suivante, — par conséquent une pause entre deux révolutions du cœur, d'après notre définition de ce dernier terme, — ne se rencontre probablement qu'en cas de tonus élevé du pneumogastrique ou d'excitation artificielle de ce nerf, éventuellement aussi en cas d'action directe de certains poisons sur la paroi cardiaque. Ordinairement elle manque, ou a même une valeur négative, vu que le sinus et même l'oreillette commencent déjà à se contracter avant que le ventricule soit entièrement relâché. Là où elle intervient, elle sera à représenter, selon notre terminologie, par R_p.

Période cardiaque (*T*). Notre définition de cette durée, qui détermine le *temps* du battement cardiaque, *la fréquence du pouls* (*F*), ne laisse place à aucun malentendu. Néanmoins, il y a une remarque à faire. Le „temps" est, dans l'état normal, le même pour toutes les parties du cœur. De cette condition, en effet, dépend essentiellement le maintien régulier de la circulation. Mais cette égalité de „temps", on le sait, n'est pas forcée. Lorsque les excitations venues du sinus se succèdent trop rapidement, la période du ventricule peut — à cause du „stade réfractaire" — devenir par exemple deux fois aussi longue que celle des oreillettes: c'est là un trouble fréquent, „nerveux", de l'activité du cœur. Aux approches de la mort ordinaire, la période ventriculaire devient presque constamment 2 3 . . . *n* fois (*n* étant toujours un nombre entier) plus grande que la

période auriculaire, et finalement ∞. Dans notre mode de désignation abrégée, ces rapports se laissent aisément exprimer de la manière suivante: $V_T = 2A_T$, $V_T = Si_T$, etc.

Révolution cardiaque (*R*). Cette notion importante a droit, elle aussi, à une désignation spéciale. Nous la définissons comme le fait, entre autres, M. Landois [1]). Le terme est parfois employé dans le sens de période cardiaque ou de „battement cardiaque", ce qui peut donner lieu à confusion. En cas de très longue durée de *T*, à la suite d'excitation du pneumogastrique, *R* est en effet beaucoup plus courte qne la période cardiaque; en cas de battements accélérés par refroidissement, elle est au contraire plus longue que *T*. Même dans les conditions normales, la durée de *R* surpasse généralement celle de *T*, comme nous l'avons déjà fait remarquer en parlant de la pause.

En outre, tandis que d'ordinaire toutes les sections du cœur se contractent l'une après l'autre, il peut aussi arriver facilement, ainsi qu'il a été dit à propos de la „période cardiaque", qu'un seul des membres de la chaîne ou quelques-uns seulement (et alors presque toujours les premiers) entrent en activité, et que par conséquent la révolution cardiaque devienne *incomplète*. Nos signes permettent de nouveau d'indiquer brièvement quels sont les membres dont la contraction persiste; par exemple: $R\,(Si, A)$ ou $R\,(Si, A, V)$, formules qui se passent de toute explication.

Péristaltique cardiaque (*P*). La durée de la péristaltique cardiaque, entendue, à notre sens, comme la mesure réciproque de la rapidité avec laquelle l'excitation se propage de la première à la dernière des sections du cœur qui se contractent, n'a, en principe, rien de commun avec la durée de la période cardiaque et n'est que conditionnellement en rapport avec la révolution cardiaque. La durée de la période cardiaque (*T*) dépend du „temps", de l'intervalle dans lequel les centres

---

[1]) *Lehrbuch der Physiologie des Menschen*, 6e éd., p. 85.

moteurs automatiques du cœur entrent en *excitation*, R dépend de la *vitesse de conduction* sur les voies par lesquelles s'opère la coordination des mouvements des différentes sections. De R, qui représente une somme de *mouvements musculaires*, P se distingue d'autre part par son caractère de *processus purement conducteur*. Entre les deux il existe toutefois un rapport plus ou moins intime, en tant que R dépend toujours de P et est toujours plus grand que P.

Vu l'importance de la notion de P, il m'a paru opportun de la désigner par un symbole simple particulier, bien qu'elle puisse aussi être exprimée clairement et assez brièvement par les signes déjà admis. Voir l'exemple cité plus haut : $P_s = Si_s - B_s$ ou $P_\varsigma = Si_\varsigma - B_\varsigma$.

Rythme (*Rh*). Encore une expression qui est souvent employée dans le même sens que celle de période cardiaque, mais seulement, il faut le croire, par irréflexion. Sur la signification qui doit lui être attribuée en ce qui concerne le cœur, il ne peut guère, en effet, exister de dissentiment. Selon la nature de l'acte dont on veut indiquer le rythme, la désignation peut être précisée davantage. Ainsi, Rh_s représenterait le rapport des intervalles compris entre les systoles des différentes sections cardiaques, Rh_t le rapport correspondant pour les tons du cœur. Pour indiquer la régularité ou l'irrégularité de la durée des périodes cardiaques entières, notre langage symbolique fournit également un moyen commode.

Quand il s'agit de rythmes doubles, tels que Rh_t, la désignation plus précise de la nature du rythme se fera le mieux, me semble-t-il, par l'emploi des signes simples - ∪, ∪ -, - •; pour les rythmes multiples, comme on en trouve par exemple chez la grenouille, on se servira de nombres à plusieurs chiffres, l'ordre de ces chiffres indiquant celui des intervalles du rythme, et leur valeur numérique — les nombres entiers pourront suffire — marquant la valeur chronologique relative de ces intervalles. Ainsi, par exemple, Rh_s 2, 3, 1 signifierait que l'intervalle entre A_s et V_s était le plus long, l'intervalle entre

V_s et B_s le plus court. Il est nécessaire de pouvoir faire ces distinctions minutieuses, le rythme étant, comme on sait, une grandeur très variable.

Nos autres symboles et leurs définitions n'ont pas besoin, je crois, d'éclaircissements ultérieurs.

3. *La méthode de suspension, appliquée au cœur non excisé de la grenouille.*

Sur une grenouille immobilisée par un minimum de curare, ou d'une autre manière quelconque, la circulation restant intacte, on découpe, en évitant la perte de sang, une fenêtre de 1^{cmq} dans la paroi thoracique, juste au-dessus du cœur; on fend alors largement le péricarde, par une douce pression sur l'épigastre on fait saillir le ventricule, puis on introduit dans celui-ci, à 1—1½ mm. de la pointe, de bas en haut et d'arrière en avant, un petit crochet aigu, mais pas trop mince, d'ivoire, de métal ou de verre. Au crochet est attaché un mince fil de coton ou de soie, qui porte à son autre extrémité un crochet semblable au premier et destiné à être suspendu au levier inscripteur.

Le levier inscripteur consiste en une tige plate d'aluminium, longue d'environ 12^{cm} et pesant 0,87 gr., mobile autour d'un axe horizontal. Il fonctionne comme levier à deux bras. A l'extrémité de l'un des bras, mesurant 6^{cm}, il est muni d'un style long de 6^{cm}, faisant très légèrement ressort, et qui a été découpé dans une lame d'aluminium extrêmement mince; à l'extrémité de l'autre bras, également long de 6^{cm}, il porte un poids de $0,^{gr}2$, servant à l'équilibrer exactement. A 5, 10, 15, 20^{mm}, etc. de l'axe, ce dernier bras est percé de trous, dans l'un desquels, à volonté, on suspend le crochet. La pointe du style se trouvant à 12^{cm} de l'axe, les mouvements du cœur, communiqués au levier, s'inscrivent respectivement avec une amplification de 24, 12, 8, 6 . . . fois. Lorsque le cœur est gros, il convient de n'employer que de faibles amplifications. Mes expériences

ont été exécutées, en majeure partie, sur des *Rana temporaria* de petite ou moyenne taille.

Afin de pouvoir donner au cœur des tensions différentes, un poids de 1 gr. peut glisser sur le long bras de levier, pourvu d'une division en millimètres Au besoin, on peut augmenter le poids de ce curseur. Pour rendre possible le placement approximatif du levier dans la position convenable au-dessus du cœur, l'axe qui le porte est susceptible de se mouvoir en sens vertical et en sens horizontal sur son support et d'être fixé à volonté par une vis de pression. L'ajustement plus précis dans le sens vertical s'obtient au moyen d'une vis disposée au-dessus de l'axe et agissant sur un ressort spiral en acier; l'ajustement dans le sens horizontal, spécialement le parfait réglage du contact et du frottement de la pointe inscriptrice sur le cylindre du kymographion, est réalisé à l'aide d'une vis faisant tourner sur son axe la tige du support.

La grenouille repose par le dos sur une planchette, mobile sur le même support et pouvant être arrêtée dans toute position voulue; la grenouille peut aussi être simplement placée dans une capsule de verre plate, dont le fond est couvert d'eau. En tout cas, lorsque les expériences doivent durer assez longtemps, elle doit être tenue bien humide. Pour prévenir l'évaporation à la surface du cœur mis à nu, on recouvre au besoin celui-ci, avant de le relier au levier inscripteur, d'un bout de tube de verre à paroi mince, haut de 4^{cm} et large de 2^{cm} (la partie supérieure, détachée, d'un tube d'essai), à demi tapissé intérieurement de papier brouillard humecté. Ni le cœur, ni le crochet, ne doivent toucher la paroi du verre.

Quand le tout a été bien ajusté, — c'est-à-dire, quand le point d'attache du levier se trouve exactement au-dessus de la pointe du cœur, à une distance telle que, le ventricule étant à l'état de relâchement, le style inscripteur soit horizontal et que sa pointe touche légèrement la surface enduite de noir de fumée et se déplaçant avec une vitesse de $10-20^{mm}$ par

seconde, — le cœur d'une grenouille rousse de moyenne taille et de réplétion sanguine ordinaire inscrit, sous une charge de 1—1,5 gr et à une température de 15—20° C, un cardiogramme semblable à celui reproduit dans la fig. 1.

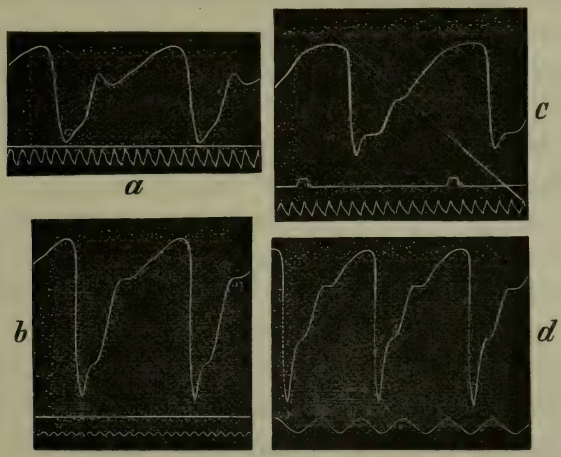


Fig. 1.

Les courbes, à lire de gauche à droite, présentent un type anacrote pur, savoir, celui de l'anatricrotisme. Elles diffèrent assez notablement ,comme il était à prévoir, des cardiogrammes obtenus par une autre voie. Leur interprétation exige une étude minutieuse des conditions très complexes dont dépend le mouvement de la pointe inscriptrice. En outre, il faut rechercher dans quelle mesure les conditions normales de l'activité cardiaque sont changées par l'emploi de la méthode de suspension. Ce n'est qu'après avoir satisfait à ces deux exigences, qu'on pourra porter un jugement sur la valeur des résultats et sur les avantages du procédé.

4. *Critique du procédé.*

Nous avons à nous demander, en premier lieu, si la mise à nu du cœur et la lésion qu'on lui fait subir peuvent exercer de l'influence sur nos cardiogrammes. Sans contredit, tel est

le cas. Déjà en enlevant, au niveau du cœur, la peau et la paroi thoracique, on peut modifier d'une façon appréciable les battements cardiaques, même quand l'opération est pratiquée sans perte sensible de sang, avec les plus grands ménagements, en particulier sans aucun attouchement de l'organe. Immédiatement après, la fréquence, la force, l'étendue des mouvements sont souvent un peu autres, en général moindres, qu'elles ne l'étaient antérieurement, pour autant qu'on puisse apprécier ces caractères avant que la cage thoracique ne soit ouverte. Les changements sont de nature réflexe, car ils manquent lorsque le cerveau et la moelle épinière ont été détruits et que le pneumogastrique a été coupé. Ils peuvent aussi, toutefois, être insensibles même quand les communications nerveuses ont été laissées intactes. Fréquemment, du moins, il m'a été impossible de constater quelque différence dans la durée des périodes cardiaques. En tout cas, très peu de temps après la mise à découvert de l'organe, aucune différence, relativement à l'état antérieur, n'est plus perceptible; dans la suite aussi, tout reste constant, pourvu seulement qu'on maintienne constantes la température et l'humidité de la surface du cœur.

De l'ouverture du péricarde, je n'ai jamais vu une action évidente sur le battement cardiaque. Je fais naturellement abstraction des cas accidentels où une hydropisie du péricarde gênait mécaniquement la dilatation du cœur. Dans ces cas, après l'écoulement du liquide péricardique, non seulement les battements du cœur acquièrent une plus grande amplitude, mais leur fréquence aussi peut changer.

Même l'acte de faire sortir le ventricule, au moyen d'une douce pression, par la fenêtre pratiquée dans la paroi thoracique, n'amène pas nécessairement des troubles; il faut seulement veiller à la constance de température et d'humidité et à ce que la fenêtre soit assez grande pour que le cœur ne puisse s'y étrangler; conditions qu'il est facile de réaliser à un degré suffisant.

La lésion du ventricule, inévitable dans notre procédé, semble prêter davantage aux objections, d'autant plus que le crochet ne doit pas seulement entrer dans la chair du ventricule, mais aussi — au moins chez la grenouille — dans sa cavité. Il est vrai que M. Langendorff, qui en mentionnant brièvement, dans son excellente „*Physiologische Graphik*"[1]), le principe de la méthode, prescrit d'introduire le crochet de telle sorte „qu'il soit solidement fixé dans la chair du cœur, sans pénétrer dans la cavité du ventricule". Mais, toute la paroi du ventricule étant parcourue, jusque très près de la surface, par des prolongements fissiformes de la cavité ventriculaire, on ne saurait satisfaire à cette condition. Quand le cœur doit résister à une traction, ne fût-ce que de quelques grammes, il faut non seulement que le crochet ait au-dessus de lui une couche musculaire assez épaisse, ce qui est impossible sans pénétration dans le ventricule, mais aussi qu'il ne soit pas trop mince (minimum $0^{mm},5$), vu qu'autrement la chair serait bientôt coupée.

Lorsque le crochet a une pointe acérée et qu'on le fait passer d'un seul coup à travers la paroi, aucune trace de sang, même en cas de pléthore et de forte pression sanguine, n'apparaît au dehors, ni immédiatement ni plus tard, pas même au bout de plusieurs jours, si l'on a eu soin d'éviter les trop grands déplacements ou torsions du crochet.

Il ne se produit pas non plus, du moins à un degré sensible, de coagulation du sang dans l'intérieur du cœur. Le changement apporté à la capacité et à la forme de la cavité cardiaque, par la petite partie du crochet qui s'y trouve, est également tout à fait négligeable. Sous tous ces rapports, la blessure n'a donc pas la moindre importance.

A aucun autre égard, d'ailleurs, les suites de la lésion ne sont de nature à pouvoir compromettre la valeur du procédé, en apparence si grossier. Dès qu'a disparu le trouble momen-

---

[1]) Leipzig et Vienne, 1891, p. 168.

tané causé dans les mouvements du ventricule par l'irritation mécanique directe de sa substance musculaire, le cœur se remet et continue à battre avec la même fréquence et suivant le même rythme qu'avant l'opération. Il n'y a pas lieu, au reste, d'en être surpris, puisque la piqûre faite à la pointe du cœur n'a atteint aucun des centres ni aucune des voies de coordination de l'organe. C'est seulement au voisinage immédiat de la percée que se font remarquer, aussitôt après la blessure, des changements dans l'aspect de la substance musculaire et dans la manière dont elle se comporte. A cet endroit, la surface devient ordinairement un peu rugueuse et reste, lors de la diastole, plus pâle, plus blanchâtre, lors de la systole, plus foncée, plus rougeâtre, que sur les autres points de son étendue. Mais au bout de peu de minutes, parfois même après un intervalle ne dépassant guère une minute, tout s'est de nouveau égalisé, au moins à une légère pâleur près; celle ci, d'ailleurs toujours bornée à une zone d'à peine $\frac{1}{4}$ de mm. de largeur, au voisinage immédiat de la piqûre, provient évidemment des cellules musculaires qui, directement atteintes et tuées par le crochet, sont devenues troubles et ridées. Vu la minime extension de ces parties, ni la forme, ni la durée, ni l'énergie du mouvement ventriculaire ne peuvent en être sensiblement affectées.

Là où le doigt, en introduisant le crochet, a touché la paroi du ventricule, on voit aussi se produire parfois les phénomènes anormaux, décrits par Ludwig et Hoffa, Schiff, Rossbach, Aubert, etc., de relâchement ou même de ratatinement local, phénomènes qui doivent avoir quelque influence, sinon sur la fréquence et le rythme du cœur, du moins sur la forme de la courbe de contraction du ventricule. Mais ces troubles éventuels se dissipent complètement, eux aussi, dans l'espace de quelques minutes au plus, si on abandonne le cœur, percé de son crochet, à lui-même, en évitant avec soin tout nouvel attouchement de sa surface.

Beaucoup plus importante que l'influence de la lésion est

celle qu'exerce le *changement*, inévitable dans notre procédé, *de la forme et de la situation du cœur.*

Lorsque le cœur occupe dans le péricarde sa situation normale, on sait que sa pointe, durant le battement cardiaque, ne se déplace pas d'une manière perceptible dans le sens longitudinal, mais qu'il se meut seulement un peu dans la direction dorso-ventrale. L'impression qu'on reçoit, en regardant le cœur mis à nu, revient en somme à ceci, qu'à chaque systole du ventricule la limite auriculo-ventriculaire s'abaisse, qu'à chaque diastole elle se relève.

D'après notre méthode, toutefois, c'est justement dans la direction de son axe longitudinal que le cœur doit tirer sur le levier, pour pouvoir écrire. Il faut donc commencer par le tendre avec une certaine force dans cette direction. La forme des courbes doit alors dépendre de la grandeur du poids tenseur; il est clair, notamment, que pour un poids zéro cette forme doit être celle d'une ligne horizontale ou du moins presque horizontale, et qu'il en sera de même lorsque le poids tenseur devient tellement considérable qu'il ne peut plus être élevé d'une manière sensible par les forces raccourcissantes du muscle cardiaque, qui agissent dans la direction de la traction. Entre ces deux extrêmes, se trouve une charge pour laquelle les hauteurs de relèvement doivent atteindre un maximum. La valeur absolue de de cette charge dépendra, bien entendu, des dimensions du cœur, de son état de nutrition, etc. L'influence de la charge ne se fera d'ailleurs pas sentir seulement sur la hauteur de relèvement des courbes; la forme entière de ces courbes devra, — même en cas d'égalité de toutes les autres conditions, fréquence, rythme, force, etc. de la contraction des différentes sections cardiaques, — dépendre très essentiellement de la grandeur du poids tenseur. La dépendance se manifestera même, à cause de la complication du mécanisme musculaire en action, dans une mesure beaucoup plus forte et d'une façon beaucoup plus compliquée que pour la courbe de contraction d'un muscle ordinaire.

Cette complication résulte d'abord de ce que ce n'est pas le ventricule seul qui dessine les courbes; à ce dessin participent, en général, toutes les parties du cœur qui peuvent développer des forces tendant à produire un raccourcissement ou un allongement dans la direction de traction, par conséquent *Si*, *A*, *V*, *B*. Le point mobile du cœur, celui dont les mouvements sont enregistrés, se trouve à la pointe de l'organe, là où est introduit le crochet. Le point fixe est formé par la racine cardiaque, c'est-à-dire, par l'endroit où le cœur est fixé, au moyen des gros vaisseaux et du péricarde, dans le corps. D'après cela, la grandeur variable de la distance entre la racine et la pointe cardiaques, par conséquent aussi le cardiogramme provenant de l'inscription de cette grandeur, est le résultat de la sommation algébrique de toutes les composantes, agissant dans la direction de traction, qui sont fournies par les forces particulières des différentes sections du cœur situées entre le point fixe et le point mobile.

Or, ces composantes ont des valeurs, absolues et relatives, très différentes. Cela se déduit immédiatement, sans aucune preuve expérimentale, de la dissimilitude des différentes sections, non seulement sous le rapport des dimensions, de la forme et des attaches, mais aussi en ce qui concerne l'épaisseur, l'élasticité et la contractilité des parois musculaires, ainsi que le cours et l'arrangement des fibres musculaires. En outre, même quand l'activité cardiaque n'est troublée en rien, toutes les composantes changent incessamment, à la vérité suivant des périodes égales, mais sans simultanéité, avec des vitesses différentes et à un degré différent.

Aux inégalités qui proviennent des différences de constitution et de contractilité des parois musculaires, viennent s'ajouter les changements passifs de l'extension longitudinale des différentes sections, changements qui se produisent en conséquence des variations périodiques de la distribution du sang dans le cœur. Ainsi, par exemple, le ventricule s'étend dans la direction longitudinale sous l'action du sang chassé par les oreillettes,

et il en est de même du bulbe et des aortes à la suite de l'expulsion du sang par la systole ventriculaire.

Il est à noter encore que la traction exercée par le poids tenseur se répartit très inégalement sur les différentes sections cardiaques, et cela dans un rapport qui varie aussi avec la grandeur de ce poids. On se convainc facilement, par exemple, qu'avec une charge d'un gramme, ou d'un petit nombre de grammes, une partie assez notable des parois auriculaires, spécialement les parties antérieures et latérales, à l'instar des oreillettes d'autres vertébrés, ne sont pas dilatées du tout, pas même, ou tout au plus très faiblement, pendant leur systole. Ces parties ne contribuent donc en rien au mouvement du levier, ou bien elles n'agissent que sous une surcharge (dans le sens de M. von Helmholtz), si celle-ci ne devient pas assez pour que leurs fibres musculaires soient déjà un peu allongées dans l'état de relâchement. Lorsque le cœur est exsangue et médiocrement chargé, on peut entailler ces parties, ou même les enlever partiellement, sans que la pointe inscriptrice du levier s'abaisse, sans que, par conséquent, il y ait augmentation de la distance entre la pointe du cœur et sa racine.

En examinant de plus près comment la traction exercée dans la direction longitudinale par le poids du levier se distribue sur les différentes sections du cœur, on constate ce qui suit.

Si, au moyen du fil qui y est accroché, on soulève doucement le ventricule au-dessus de sa position normale dans le péricarde, on voit très promptement se tendre une bride mince, mais très solide, de tissu connectif, laquelle bride naît du milieu de la face dorsale du péricarde et s'insère un peu au-dessous de la limite auriculo-ventriculaire, presque exactement au milieu de la face dorsale de la base du ventricule. A ce petit ligament, qui s'étend librement dans la cavité du péricarde, et dont le développement est variable suivant les individus, je donnerai le nom de *frenulum* I. Si on le coupe, pendant que le levier douze fois amplifiant tire sur le cœur

avec une force de 1 gramme, la pointe inscriptive s'abaisse de 10—20 mm, ce qui correspond à un allongement du cœur d'environ 1—2 mm. D'après le cours du frenulum I, il est manifeste que cet allongement n'est pas dû, ou n'est dû que pour une très petite fraction, à un allongement du ventricule. Les parties qui s'étendent le plus sont celles situées entre la base du ventricule et la racine du cœur. On se tromperait, toutefois, en croyant que cette extension plus forte porte principalement sur les oreillettes. Elle affecte plutôt, en première ligne, les aortes et, tout particulièrement, le péricarde sur le milieu de la face dorsale du cœur. Il n'est pas rare que le péricarde forme ici, au moins chez le *R. temporaria*, une couche assez épaisse, et s'enlevant facilement sous forme de pli, de tissu connectif, couche qui, à partir du ventricule, se continue le long des oreillettes et des sinus jusque sur la veine cave inférieure; je la désignerai sous le nom de *frenulum cordis* II. Parfois elle est confondue avec le frenulum I en un cordon unique Sectionne-t-on le frenulum II jusque sur la paroi musculaire des ventricules, sans blesser ceux-ci, la pointe inscriptrice s'abaisse de nouveau, tantôt plus, tantôt moins qu'après la section du frenulum I, mais toujours très notablement. L'allongement provient maintenant, en majeure partie, de la tension plus forte des deux aortes et des ventricules

Si ensuite on coupe aussi les aortes, le cœur éprouve un nouvel allongement considérable; ce sont alors les oreillettes et le sinus qui portent toute la charge. Mais, maintenant encore, leurs différentes parties sont affectées inégalement: la traction la plus forte, qui décharge partiellement les parois latérales, est subie par la paroi dorsale, — la moins extensible, à cause de sa richesse relative en tissu connectif, — et surtout par ses parties médianes.

De tout ce qui précède, il ressort combien sont compliquées les conditions mécaniques dans lesquelles se produit notre cardiogramme. Encore avons-nous supposé que la pointe inscriptrice suit toujours fidèlement les mouvements du cœur. Or,

pas plus dans notre méthode que dans tout autre procédé où des masses inertes écrivent avec frottement, on ne saurait réaliser cette condition d'une manière vraiment générale et absolue, sans précautions auxiliaires spéciales. Il est à présumer, toutefois, qu'elle pourra être satisfaite dans une mesure suffisante, vu le faible moment d'inertie de notre levier et la valeur généralement petite des accélérations que lui communique le cœur. Effectivement, les courbes ne présentent des déformations par mouvements brusque que lorsque le cœur se raccourcit ou s'allonge très rapidement, par exemple au commencement de V_s et surtout pendant V_d, et lorsque, en outre, la charge du levier est un peu forte et le frottement de la pointe inscriptrice trop faible; d'un autre côté, quand ce frottement est un peu trop fort et la charge trop légère, les courbes peuvent être altérées par l'aplatissement de toutes les saillies et dépressions, surtout de celles qui se produisent avec peu de force. Il faut donc, comme dans toutes les méthodes de ce genre, régler chaque fois le frottement de manière qu'il soit en accord avec les conditions régnantes. Le plan dans lequel se meut la pointe inscriptrice doit être exactement parallèle à la surface du papier, et la pression que cette pointe, en vertu de son ressort, excerce sur le papier, doit, une fois qu'elle a été réglée au moyen de la vis qui fait tourner l'axe du support, rester constante. Avec de bons appareils, quelques soins et un peu d'exercice, il est toujours possible de réaliser ces conditions à un degré parfaitement suffisant.

Par surcroît de précaution, j'ai étudié directement, suivant la méthode dont Donders s'était servi pour le contrôle des cardiographes de M. Marey, les tracés de notre levier inscripteur, en faisant varier les charges, les accélérations et le frottement. Le cœur, rendu immobile par la bile de grenouille ou par l'eau, mais encore très élastique, était fixé par sa racine au levier qui, recevant son mouvement du disque excentrique, inscrivait la courbe primaire (dans le cas dont il s'agit, une courbe de battements cardiaques très compliquée).

La pointe du cœur tirait, comme dans le procédé de suspension, sur son levier inscripteur. Le résultat fut que, entre les limites de charge et d'accélération maintenues dans nos expériences physiologiques, les deux courbes étaient dès l'origine sensiblement identiques, ou du moins pouvaient être aisément rendues, par quelque très légère modification du frottement, assez complètement identiques pour qu'il fût à peine possible d'y découvrir une différence. En tout cas, il est donc permis de regarder nos courbes, lorsqu'elles ont été tracées en ayant égard aux conditions mentionnées, comme une image fidèle des déplacements verticaux de la pointe du cœur et, par suite, des variations de la longueur totale de l'organe.

5. *Interprétation du cardiogramme.*

S'il pourrait sembler, d'après ce qui précède, que l'interprétation correcte et l'utilisation sérieuse des courbes obtenues au moyen du procédé de suspension sont rendues illusoires par le nombre, la complication et la variabilité des conditions dont ces courbes dépendent, l'expérience ne tarde pas à faire juger le résultat plus favorablement; elle nous apprend, en effet, que les caractères essentiels des courbes sont toujours déterminés par un petit nombre d'actes, et précisément par les actes les plus importants, à savoir, la systole et la diastole des oreillettes et du ventricule. En peu de mots, le cardiogramme résulte essentiellement de la superposition des courbes de contraction de ces deux sections principales du cœur. C'est ce qu'on reconnaît le mieux chez le cœur exsangue, dans lequel disparaît la grave complication provenant de la distribution alternative du sang. Même alors, toute fois, il reste encore un nombre illimité de combinaisons possibles, par suite des changements dans la fréquence, le rythme, la péristaltique, la force et la durée des contractions. En toute circonstance, il convient de ne pas perdre de vue la nature complexe du résultat graphique. Cela est surtout né-

cessaire lorsqu'il n'y a pas de pause cardiaque proprement dite, c'est-à-dire lorsque, avant la fin d'une révolution du cœur, une nouvelle est déjà commencée, de sorte qu'entre deux cardiogrammes successifs le courbe ne présente aucune partie horizontale. Or, tel est toujours le cas, dans les conditions normales, chez la grenouille, où d'ordinaire $F = 40—60$. Des exemples en sont fournis par les courbes représentées dans la fig. 1, à l'explication desquelles je vais maintenant passer.

Toutes ces courbes, quelles que soient d'ailleurs leurs différences, montrent un anatricrotisme prononcé. Du point le

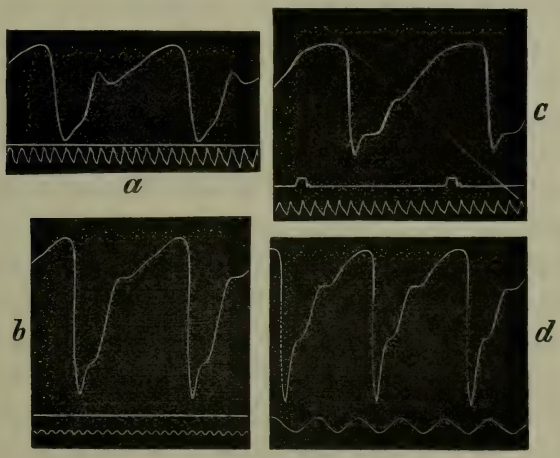


Fig. 1.

plus bas, la ligne s'élève en trois temps jusqu'au sommet, d'où elle redescend d'un seul trait, avec une forte inclinaison. D'ordinaire, la première montée est la plus petite et d'inclinaison très variable, la seconde, la plus considérable et très abrupte; la troisième et dernière ascension est habituellement beaucoup moins rapide, de moindre hauteur que la seconde, mais de beaucoup plus longue durée que celle-ci et aussi que la première. On serait tenté, au premier abord, de rapporter cette triple ascension à la contraction successive du sinus, des oreillettes et du ventricule. Mais on se tromperait.

En même temps que la courbe du cœur, on peut enregister

les instants où l'on voit commencer les mouvements des différentes sections cardiaques. C'est ce que j'ai fait, sur un grand nombre de cœurs, successivement pour Si_s et Si_d, A_s et A_d, V_s et V_d, B_s et B_d. Pour marquer ces instants, j'abaissais, avec l'index de la main gauche, l'un des bras d'un levier très mobile autour d'un axe horizontal, levier dont l'autre bras, armé d'un style, inscrivait sur le cylindre, directement au-dessous du levier du cœur. Plus bas, un diapason de 10 ou de 25 vibrations par seconde notait le temps. Le papier se déplaçait avec une vitesse d'au moins 15 mm. L'œil était fixé sur le point du cœur dont on voulait marquer le mouvement. La réaction n'avait lieu qu'après la perception consciente du commencement du mouvement; elle ne consistait donc pas à imiter simplement le rhythme, ce qui donne d'autres résultats, sans utilité pour l'objet que nous avions en vue. Chaque détermination était exécutée au moins 25 fois de suite, puis, après une pause de $\frac{1}{2}$ minute, on marquait l'acte suivant, et on continuait ainsi jusqu'au dernier, après quoi les séries étaient recommencées en ordre inverse. La forme et l'étendue du cardiogramme n'éprouvant d'ordinaire aucun changement pendant toute la durée de l'expérience, lorsque la température, l'humidité et la charge restent les mêmes, et l'erreur probable étant très petite, à cause du grand nombre des déterminations composant chaque série, la situation des points qui correspondent au commencement des divers actes peut être obtenue avec une très grande exactitude. Seulement, il faut d'abord porter en compte le temps de réaction de l'observateur. Ce temps fut déterminé de la manière suivante.

La pointe du levier inscripteur d'un cardiographe de Marey étant mise en contact avec la surface enfumée du cylindre, on imprimait à ce levier un mouvement en quelque sorte pulsatoire, au moyen d'une cheville fixée sur un axe tournant, d'autres fois au moyen d'un pendule, qui frottaient, à intervalles de 1—$1\frac{1}{2}''$, sur un coussinet d'air relié par un tube de caoutchouc au tambour inscripteur. Le levier était soustrait

à la vue par un écran, sauf une petite partie, environ de la grandeur d'un cœur de grenouille, qui restait visible à travers une fenêtre de l'écran. Cette partie était regardée fixement et on notait chaque fois le commencement de son mouvement, exactement de la même manière qu'on avait marqué sur le cylindre le commencement des mouvements des sections du cœur. Dans ces conditions, je trouvai pour mon temps de réaction, comme moyenne de 90 expériences, 0″,141 [1]). Les instants marqués sous les cardiogrammes devaient donc, sur la courbe du temps, être reculés, c'est-à-dire déplacés vers l'origine des mouvements, de cette valeur 0″,141. Avec une ouverture de compas de 12^{cm} (longueur du bras inscripteur du levier du cœur), les lieux corrigés furent mesurés, à partir d'une horizontale tracée à la hauteur de l'axe de rotation du levier du cœur, sur la courbe du diapason, puis portés sur la courbe cardiographique.

Le résultat de ces déterminations est que, dans le cardiogramme normal obtenu par la méthode de suspension et dont la fig. 1 *a—d* donne des exemples, les mouvements V_s et V_d sont en général les seuls dont le commencement soit nettement marqué: le commencement de V_s coïncide avec le commencement de la seconde montée raide, celui de V_d avec la chute de la courbe arrivée au sommet le plus élevé. Le point le plus bas de la courbe, où commence la première montée raide, succédant à V_d, ne correspond généralement pas au commencement de A_s, mais à un instant un peu postérieur; le point du cardiogramme qui correspond au commencement de A_s tombe donc encore sur la partie descendante de la courbe, mais c'est à peine s'il est indiqué par un changement perceptible dans la direction de celle-ci.

Ce dernier fait trouve son explication, d'abord dans la circonstance que le raccourcissement produit par A_s est, au début, de beaucoup surcompensé par l'allongement du V relâché et

[1]) L'erreur probable, calculée d'après la méthode des moindres carrés, était de 0″,0124, quantité absolument négligeable en pareille matière.

en outre passivement dilaté par le sang qui y afflue de *A*; ensuite, dans cette autre circonstance, que la paroi dorsale et les parties latérales de *A*, peut-être aussi la cloison des oreillettes et d'autres parties de leur paroi musculaire, travaillent dans ces expériences sous une surcharge et ne peuvent donc agir sur le levier qu'après s'être raccourcies jusqu'à un certain degré. En marquant les mouvements de *A* on avait toujours l'œil fixé sur les parties latérales, parce que là, pour les raisons mécaniques ci-dessus indiquées, les mouvements actifs se laissent distinguer sûrement des mouvements passifs, et parce que là aussi leur début paraît s'accuser le plus nettement.

Le commencement de la diastole de *A* coïncide avec la fin de la première montée anacrote. Il se trahit presque sans exception par une inflexion de la courbe dans le sens des abscisses, inflexion qui se prolonge d'autant plus que V_s commence plus tard. Quand le cœur est très frais, à battements rapides et faiblement chargé, elle est parfois à peine indiquée, de sorte que la première ascension se continue avec la seconde sans démarcation tranchée (fig. 1 *a*). D'un autre côté, la courbe peut former, entre le commencement de A_d et la seconde ascension raide, due à V_s, un vallon assez profond (comp. fig. 6 *a* et *b*). A partir de ces deux cas extrêmes, on trouve tous les passages possibles au cas moyen, celui où la courbe, arrivée au premier sommet, marquant la fin de A_s, se dirige quelque temps horizontalement, avant de commencer sa seconde ascension raide (comp. fig. 1 *c*, puis, plus loin, fig. 7 et fig. 8 *a*).

On pourrait douter si, dans ce dernier cas, le commencement de V_s coïncide réellement avec le commencement de la seconde montée raide et ne correspondrait pas plutôt à un point antérieur de la courbe, vu que le raccourcissement du cœur au commencement de V_s pourrait être compensé par l'allongement dû au relâchement de *A*. Nos essais d'enregistrement à la main ne parlent toutefois pas en faveur de cette hypothèse. D'après ces essais, le début du raccourcissement

visible de la paroi ventriculaire (on observait d'ordinaire sur la paroi dorsale de V le raccourcissement de la distance entre la pointe du cœur et le milieu de la base) coïncide exactement avec l'origine de la seconde montée raide des courbes, ou du moins ne lui est antérieure que de très peu (tout au plus, de 0″,1). Il est à remarquer, toutefois, que la V_s physiologique, qui débute avec beaucoup d'énergie, peut être précédée d'une V_s élastique, plus lente, plus faible et par suite échappant facilement à l'inspection pure et simple, laquelle V_s élastique pourrait compenser l'allongement du cœur dû à A_d; généralement, en effet, — l'ascension rapide nous l'apprend, — cet allongement est non seulement immédiatement compensé par V_s, mais largement surcompensé, puisque la fin de A_d tombe d'ordinaire notablement plus tard que le commencement de V_s. S'il en est ainsi, il faut qu'en opérant sur le cœur exsangue, — car alors il n'y a plus de raccourcissement élastique V_{s_1} de la paroi ventriculaire, — le cardiogramme présente un abaissement dès le début de A_d, à moins qu'au même instant la systole physiologique V_s ait déjà commencé, ce qui ordinairement n'est pas le cas. Cette prévision se vérifie pleinement. Même quand le cœur n'est pas encore entièrement vidé de sang, le susdit abaissement est souvent déjà bien distinct, comme le montre la comparaison de la fig. 8 *b* avec la fig. 8 *a*.

L'augmentation de la charge agit dans le même sens, évidemment parce que le V est d'autant moins dilaté par le sang qui afflue de A, que ses parois étaient déjà plus fortement tendues.

Il n'est donc pas surprenant que l'allure et la forme de la portion de courbe comprise entre le commencement de A_d et celui de V_s présentent de grandes différences suivant l'état de réplétion et de charge du cœur, même quand ce cœur reste le même et qu'il y a égalité pour la durée des périodes ainsi que pour l'intervalle $A_s - V_s$. Ce qu'il y a à retenir de plus important, pour l'utilisation de notre méthode, c'est que le point de départ de la seconde ascension rapide du cardio-

gramme correspond si exactement au commencement de V_s, que sa situation peut servir à des déterminations de temps.

Remarquons encore que parfois V_{s_1} se trahit dans le cardiogramme par une petite ondulation positive entre A_d et V_s, sorte d'avant-coureur de V_s (comp. fig. 3).

Le mouvement du sinus veineux ne se laisse généralement pas reconnaître dans la courbe. En cas de péristaltique et de fréquence normales, Si_s commence déjà un peu avant le commencement de V_d et finit très peu de temps après ce dernier moment. Parfois une petite élévation se dessine au point qui correspond à Si_s sur la troisième ou plus haute ascension de la courbe. Lorsque, par prolongation des pauses, la durée des périodes augmente à tel point que V_d est suivie d'une portion horizontale de courbe, Si_s se décèle souvent par une ondulation distincte, qui forme alors la première montée, la moins rapide et la plus basse, de la courbe devenue tétracrotique. C'est ce que montre, par exemple, la fig. 2, relative à un cas où une prolongation de pause avait été obtenue en excitant A_e par une seule décharge d'induction, à l'ouverture du courant primaire La contraction de Si commence en 0, celle de A en 1, celle de V en 2.

En général, aucune trace ne se découvre non plus du mouvement du bulbe. B_s tombe dans la troisième section, la

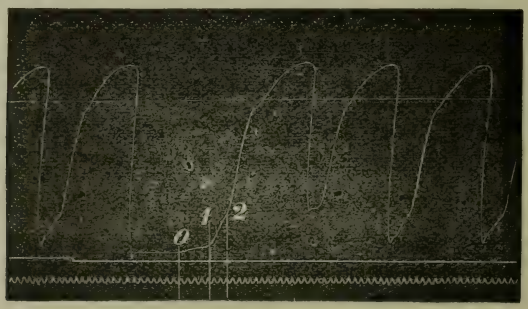


Fig. 2.

supérieure, de la partie ascendante de la courbe, à un moment qui d'ordinaire est notablement antérieur à V_d. Parfois, cependant, il y a, en ce point aussi, l'indication d'une onde

courte et plate. Par contre, rien ne révèle ni le commencement de Bd, ni le début de la dilatation subite du bulbe par l'onde sanguine (Bd_1) venant du ventricule. Ce dernier moment, c'est-à-dire le commencement de ce qu'on appelle le temps d'expulsion de V, tombe ordinairement dans la partie moyenne ou supérieure de la seconde ascension principale de la courbe, par conséquent très peu (généralement 0″,07 — 0″,1) après le commencement de V_s; dans quelques cas exceptionnels, seulement, il tombe au très remarquable point d'inflexion qui sépare la seconde ascension de la troisième, jamais au-delà. Le brusque changement de direction de la courbe, en ce dernier point, ne marque donc pas, comme on aurait pu le croire, le commencement ou la fin de l'une quelconque des actions de la musculature cardiaque. Plus loin, nous en ferons connaître la cause et la signification. Donnons d'abord quelques cardiogrammes et quelques chiffres, à l'appui de ce qui précède.

Fig. 3. Tracée le 22. 3. 92, par le cœur d'une *Rana temporaria* mâle de taille moyenne, dont le cerveau et la moelle épinière avaient été détruits au moyen d'une aiguille. Frenulum I coupé. Charge 1 gr. Amplification du levier 24 fois. — Diapason donnant les dixièmes de seconde — Température 18 ° C. — Entre la ligne du diapason et le cardiogramme, la ligne tracée par le levier manœuvré à la main, sur laquelle est marqué le commencement de Si_s.

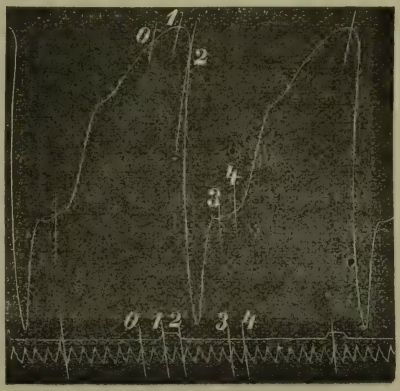


Fig. 3.

Dans le cours d'environ un quart d'heure furent déterminés les commencements de Si_s, A_s, A_d, V_s, et V_d. La durée de la période (T) resta, pendant ce temps, presque exactement égale à 1″,50. Les plus fortes différences ne dépassèrent pas 6 %, c'est-à-dire, à peine un dixième de seconde. La forme

et la hauteur des courbes restèrent entièrement les mêmes. — Pour prendre les mesures, on partit chaque fois du point le plus bas de la courbe, ce point se laissant déterminer avec le plus de précision. — En prenant pour le zéro du temps le point correspondant au commencement de Si_s, par conséquent au commencement de la révolution cardiaque, on trouva que le début des autres actes enregistrés avaient lieu aux instants suivants, indiqués sur le cardiogramme par les chiffres 1, 2, 3, 4:

1 =	Début de	V_d . .	0″,20
2 =	„ „	A_s . .	0″,36
3 =	„ „	V_d . .	0″,78
4 =	„ „	A_s . .	0″,89

1 coïncide exactement avec le commencement de la chute de la courbe arrivée au sommet le plus élevé, 3 presque exactement avec la fin de la première montée raide, 4 exactement avec le commencement de la seconde montée raide dans la partie anacrotique de la courbe; aucun des moments marqués ne correspond au commencement de la première ascension, ni à la fin de la seconde.

Approximativement, on déduit de la fig. 3 les valeurs suivantes pour la durée de

$R\,(Si, A, V)$	= 2″
$P\,(Si_s - V_s)$	= 0″,89
$Si_s - A_s$	= 0″,36
$A_s - V_s$	= 0″,53
A_s	= 0″,44
V_s	= 0″,80
V_c	= 1″,10
$Rh\,(Si, A, V)$	= 1, 2, 3.

Fig. 4. Tracée le 22.3.92, par le cœur d'une petite grenouille rousse mâle, curarisée. Frenulum I non coupé. Charge 0gr,75. Amplification du levier 12 fois. — Température 15° C. — Diapason notant les dixièmes de seconde.

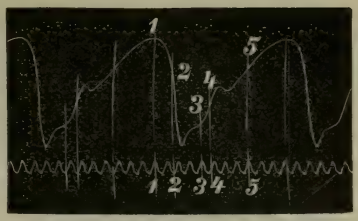


Fig. 4.

On détermina successivement, dans le cours d'environ 20 minutes, le commencement de A_s, V_s, Bd_s, B_s, V_d. — T resta presque constamment $= 1'',14$. A partir du commencement de V_d, désigné par 1, les autres actes se produisirent, en moyenne de toutes les expériences; après les intervalles suivants:

2 =	Début	de	A_s	après	0″,15
3 =	„	„	V_s	„	0″,41
4 =	„	„	Bd_1	„	0″,49
5 =	„	„	B_s	„	0″,81

La dilatation diastolique du bulbe, due à l'expulsion du sang par le ventricule et désignée par Bd_1, en d'autres termes, le commencement du „temps d'évacuation" du ventricule, tombe ici notablement avant le second sommet anacrotique, la contraction active du bulbe, B_s, notablement avant le commencement de la diastole du ventricule. Aucun des moments enregistrés ne coïncide avec le commencement de la première ou de la dernière ascension anacrotique.

Les valeurs suivantes se déduisent pour la durée de

$$\begin{aligned}
R\,(A,\ V) &= 1'',38\\
P\,(A_s - B_s) &= 0'',66\\
A_s - V_s &= 0'',26\\
V_s - B_s &= 0'',40\\
V_s &= 0'',73\\
V_c &= 0'',96\\
Rh\,(A, V, B) &= 1, 2, 3.
\end{aligned}$$

Fig. 5. Tracée le 26. 3. 92, par le cœur d'une grenouille rousse mâle, de taille moyenne, curarisée. Frenulum I coupé. Charge 1gr. Amplification du levier 12 fois. Température 17°,5 C.

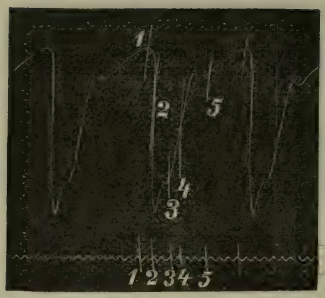


Fig. 5.

Déterminé les mêmes points que dans la fig. 4. — T resta constant entre 1″,15 et 1″,20.

1 = V_d fut suivi de:
2 = Début de A_s après 0″,14
3 = „ „ V_s „ 0″,37
4 = „ „ B_{d_1} „ 0″,47
5 = „ „ B_s „ 0″,81.

Ici encore, tout comme dans la fig. 4, le commencement du temps d'évacuation du ventricule tombe très notablement avant le second sommet anacrotique.

Valeur de la durée de:

$R(A, V) = 1'',25$
$P(A_s - B_s) = 0'',67$
$A_s - V_s = 0'',23$
$V_s - B_s = 0'',44$
$V_s = 0'',83$
$V_c = 1'',12$
$Rh(A, V, B) = 1, 2, 3.$

Il nous reste maintenant encore à expliquer l'origine de l'inflexion très caractéristique de la courbe à la fin de la seconde ascension. A première vue, il semblerait que la systole du ventricule aurait lieu en deux temps, d'abord avec une grande rapidité, ensuite avec une vitesse subitement diminuée. Mais on sait que la courbe de contraction du muscle ventriculaire de la grenouille ne présente, par aucune des méthodes employées jusqu'ici à son inscription, la moindre trace d'une pareille discontinuité. Ainsi que M. Marey, le premier, l'a fait voir nettement, elle est la même que celle de la secousse simple de tous les muscles ordinaires. Le phénomène ne saurait dépendre non plus de ce que le raccourcissement du cœur, provenant de V_s, serait compensé

par un allongement simultané de l'oreillette, qui se relâche et se remplit de sang affluant de *A*. Car A_d commence déjà beaucoup plus tôt et est, sans aucun doute, entièrement ou presque entièrement terminé avant que ne se produise la brusque inflexion de la courbe. C'est ce que montrent, d'une manière particulièrement frappante, les cas semblables à ceux représentés dans les figures 6*a* et 6*b*. Dans la fig. 6*a*, A_d est presque entièrement finie avant que V_s ne commence; dans la fig. 6*b*, où A_s s'accuse déjà comme ascension rapide avant la fin de V_d, et où la courbe est par conséquent catadicrote, le relâchement des oreillettes a atteint son terme. Ces deux courbes proviennent d'une grenouille rousse faiblement paralysée par le curare, et qui venait d'être préparée.

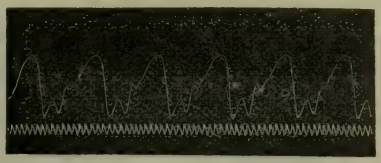


Fig. 6*a*.

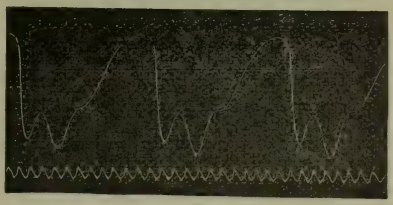


Fig. 6*b*.

On peut encore moins invoquer, pour expliquer le fait, un mouvement du sinus, Celui-ci, à la vérité, en cas de période de courte durée, peut déjà commencer sa systole au début de la troisième ascension anacrote. Mais, ainsi que le montre la fig. 2 (p. 290), l'inflexion caractéristique apparaît même quand le *Si* est encore en repos. La cause ne peut pas davantage être cherchée dans l'ouverture ou l'occlusion des valvules du ventricule ou du bulbe, puisque ces mouvements, comme il résulte de nos mesures, se produisent à un moment antérieur, ou parfois postérieur.

Enfin, on ne peut accuser non plus l'inertie du levier inscripteur. Sans doute, lorsque la pointe inscriptrice n'éprouve qu'un frottement extrêmement faible, le raccourcissement rapide de *V* peut communiquer au levier une accélération assez forte pour qu'il soit projeté un peu au-delà du but. Mais cela

ne saurait jamais expliquer le ralentissement prononcé et très frappant de l'ascension dans toute la partie supérieure des courbes. D'ailleurs, l'inflexion reste encore bien distincte, même quand le frottement est augmenté au point qu'il ne peut plus être question, à aucun degré, de mouvements propres du levier. C'est ce qui ressort de la fig. 7, tracée par un cœur soumis

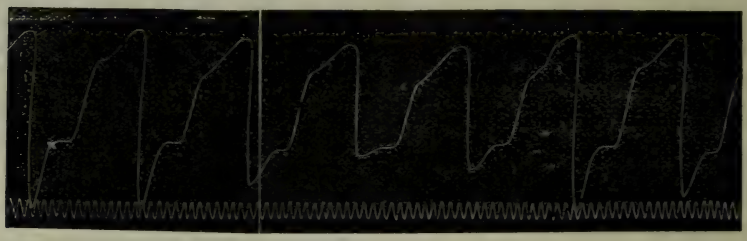


Fig. 7.

à une charge de 1gr, le frottement étant d'abord très léger, puis considérablement renforcé, enfin de nouveau diminué.

La clef du phénomène est fournie par l'observation qu'il est exclusivement propre au cœur *traversé par le sang*. Quand on provoque tout à coup l'écoulement du sang, par exemple en incisant le bulbe, l'aorte ou le sinus, la forme de la courbe se simplifie presque instantanément, comme le montrent les fig. 8 et 9. La fig. 8*a* a été tracée immédiatement avant, la

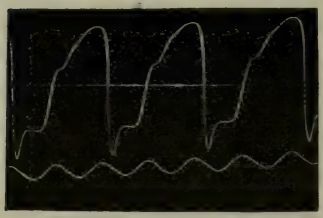


Fig. 8*a*.

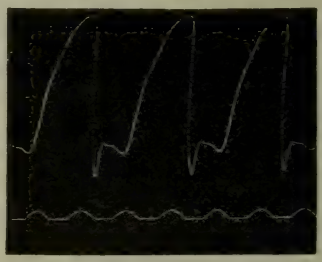


Fig. 8*b*.

fig. 8*b* deux secondes après l'incision du bulbe, la charge étant la même dans les deux cas, à savoir, de 1gr; pareillement, les fig. 9*a* et 9*b* ont été obtenues, d'un autre cœur, immédiatement avant et après l'incision de la veine cave inférieure.

Lorsque la cœur devient exsangue peu à peu, le changement de forme de la courbe ne se produit aussi que succesivement. Des cœurs de grenouilles qu'on laissa se vider de sang immédiatement avant la préparation, donnèrent dès le premier instant des courbes ayant la forme des fig. 8*b* et 9*b*. La pléthore du cœur favorise le développement du second sommet ana-

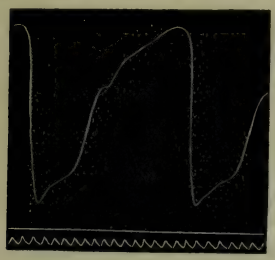


Fig. 9*a*.

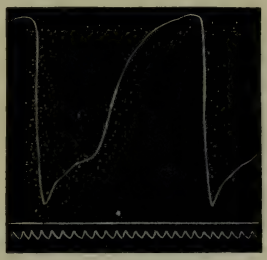


Fig. 9*b*.

crotique. C'est ce qu'on reconnaît déjà en déterminant, par exemple au moyen d'une faible excitation du nerf pneumogastrique, une légère prolongation de la période du cœur. Pendant la pause cardiaque, devenue alors plus marquée, les oreillettes se remplissent fortement, et par suite la première masse de sang chassée dans le ventricule et, par celui-ci, à travers le bulbe dans les aortes, est beaucoup plus volumineuse

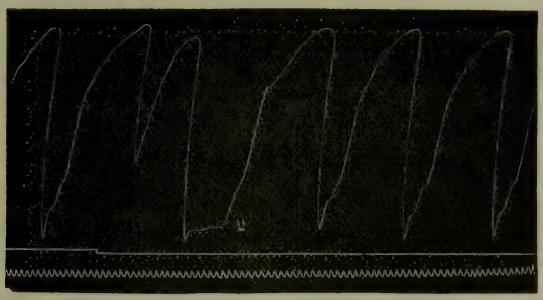


Fig. 10.

que les quantités injectées avant et après, alors que la durée *T* était plus courte. Qu'on examine la fig. 10, où se voit une pause cardiaque bien distincte, obtenue en excitant *Si* par une

faible décharge d'induction. La grenouille était passablement pauvre en sang, le cœur se trouvait déjà depuis plusieurs heures suspendu au levier, le tricotisme n'était que médiocrement développé. L'excitation, produite avant le commencement de V_d et marquée électromagnétiquement sur la ligne intermédiaire du graphique, donne d'abord lieu à une systole anticipée, qui présente une allure très uniformément ascendante. Vient alors V_d, puis une pause de quelques dixièmes de seconde. Cette courte pause laisse déjà affluer au cœur assez de sang pour que le premier nouveau battement soit très nettement anatricote. Mais dès le cardiogramme suivant, qu'aucune pause ne sépare du premier, le caractère antérieur, plus simple, se trouve rétabli.

Pour l'apparente interruption brusque de la systole ventriculaire il ne reste donc, me semble-t-il, qu'une seule explication possible: l'allongement des deux aortes par le sang qui y afflue du ventricule et du bulbe. Comme, dans notre mode d'enregistrement, la charge qui tire sur le cœur est portée pour une très notable partie par les deux aortes, et que celles-ci sont extrêmement extensibles dans le sens de la longueur, il faut, du moment où le sang y arrive sous pression renforcée, que la distance entre la racine du cœur et la base du ventricule augmente. Cet allongement par extension des aortes devra compenser, au moins en partie, le raccourcissement cardiaque dû à V_s, et cela d'autant plus que, vers la fin de V_s, le raccourcissement s'opère, de lui-même, avec une rapidité décroissante.

Cette explication s'accorde bien avec les faits relatifs au temps: l'apparente interruption de V_s ne se produit jamais avant le commencement de la dilatation diastolique du bulbe par le sang chassé du ventricule, mais très peu de temps après cette dilatation, quelquefois presque simultanément. Or, entre la dilatation du bulbe et celle des aortes, il n'y a qu'un intervalle de temps très court.

D'après cela, l'inflexion serait le signe de l'entrée de l'onde

sanguine, sortant du bulbe artériel, dans le commencement de l'aorte ; elle coïnciderait donc avec $\wedge a$, c'est-à-dire avec l'ouverture des valvules semi-lunaires. Alors seulement, le ventricule commence, lui aussi, à se vider sur une large échelle, car le bulbe même ne peut emmagasiner qu'une petite partie du contenu ventriculaire. Aussi longtemps que V pousse le sang, à travers B, dans les aortes, ces dernières éprouveront une extension élastique. Cette extension devant être plus considérable au début qu'elle ne le sera plus tard, vers la fin de V_s, la compensation devra, en général, être dès le début aussi complète que possible. Ainsi s'explique pourquoi le ralentissement dans l'ascension de la courbe est le plus prononcé au voisinage immédiat de l'inflexion. De même qu'à la première inflexion, déterminée pas le commencement de Ad, et pour des raisons semblables, la courbe pourra présenter ici, à sa seconde inflexion, ou bien un simple ralentissement d'ascension (fig. 1*c*, 2, 3, 6*b*, 7, 8*a*, 10, 11*c*), ou bien une partie horizontale (fig. 1*b*, 1*d*, 5, 9, 11*b*), ou bien un abaissement absolu, une véritable vallée d'onde (fig. 1*a*, 4 6*a*, 11*a*).

Un autre argument en faveur de notre interprétation est fourni par l'influence de la charge. Plus les aortes sont déjà tendues dans le sens de la longueur, moins elles pourront, d'après la loi générale de l'élasticité des masses organisées, être allongées encore davantage par l'onde sanguine. Or, leur tension étant déjà très notable sous des charges très faibles ($0^{gr},5$ –$1^{gr},0$), il est à présumer que l'inflexion de la systole ventriculaire sera au minimum pour les charges les plus légères et qu'avec des tractions plus fortes elle diminuera propressivement, jusqu'à devenir, assez rapidement, imperceptible. Cela est d'autant plus probable que, le ventricule subissant sous l'influence de charges plus fortes une extension longitudinale plus considérable, le raccourcissement dû à V_s doit éprouver un accroissement dans cette direction. Les faits confirment pleinement ces prévisions. Avec une charge très légère (de $0^{gr},5$ à $0^{gr},8$ par exemple, pour des grenouilles de petite taille), il se

peut que, immédiatement après la seconde ascension, la courbe prenne une direction horizontale, que par conséquent la compensation de l'action de V_s devienne complète. Bien plus, si en même temps le frottement est très faible, le cardiogramme peut même offrir un plateau s'abaissant lentement depuis l'inflexion jusqu'au commencement de V_d. Au lieu de la courbe ordinaire, purement anatricrote, on a alors une courbe à la fois anadicrote et catadicrote.

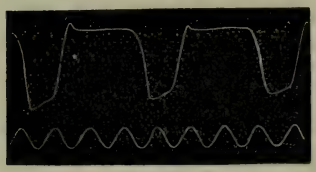


Fig. 11*a*

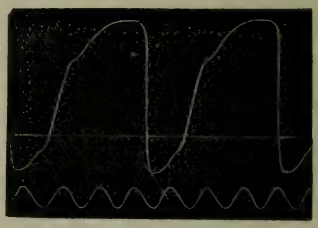


Fig. 11*c*.

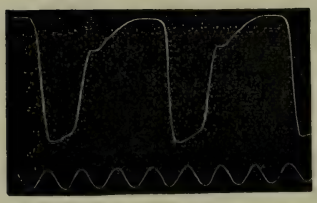


Fig. 11*b*.

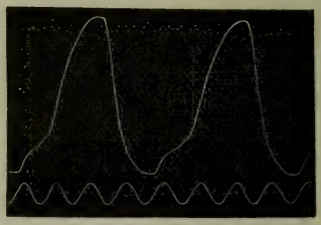


Fig. 11*d*.

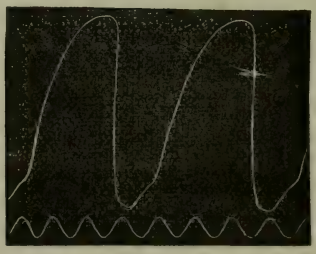


Fig. 11*e*.

La fig. 11*a*—*e* montre cette influence des différences de tension sur un même cœur. Elle provient d'une *Rana temporaria* de taille moyenne, curarisée. La fig. 11*a* a été tracée sous une

charge de $0^{gr},75$, 11*b* sous 1^{gr}, 11*c* sous $1^{gr},5$, 11*d* sous 3^{gr}, 11*e* sous 10^{gr}. Déjà sous la charge de 3^{gr} le tricrotisme a disparu, et en même temps la hauteur d'ascension a notablement augmenté.

---

6. Résumé.

En récapitulant les principaux résultats de nos recherches, voici ce qu'on peut dire du cardiogramme de suspension normal.

Avec une fréquence de pouls égale à 40 et plus, une pléthore sanguine normale et une charge modérée, le cœur de grenouille trace une courbe qui du point le plus bas s'élève en trois grandes sections jusqu'au sommet, d'où elle retombe d'un seul trait jusqu'au niveau du point le plus bas. En général on peut distinguer, au cours d'une période, les six points critiques ou d'inflexion suivants:

I. Le point le plus bas de la courbe (exception, v. fig. 6*b*) correspond au moment où l'augmentation en longueur du cœur total, due à V_d, commence à être surcompensée par la diminution de longueur déterminée par V_s. Il ne coïncide pas exactement avec le commencement de A_s, mais tombe un peu plus tard (ordinairement $0'',1$—$0'',2$) que celui-ci.

II. Le sommet de la première montée anacrote marque la fin de A_s.

III. Le point initial de la seconde montée raide, souvent confondu avec II en un point unique (fig. 1*a*, *b*, 10, 11), mais parfois ne venant que $0'',1$—$0'',2$ plus tard, correspond au commencement de V_s.

IV. Le sommet de la seconde montée, commencée en III, marque Λa, c'est-à-dire l'entrée de l'onde sanguine dans les aortes.

V. Le pied de la troisième grande montée, qui très souvent n'est pas sensiblement séparé du point IV (fig. 2, 3, 7, 10, 11*c*) ou du moins le suit à un intervalle plus petit que $0'',1$, ne

correspond pas au début ou à la fin d'un acte cardiaque déterminé, mais marque le moment où le raccourcissement de l'axe cardiaque, produit par V_s, commence à surpasser l'augmentation de longueur due à l'extension des aortes.

VI. Le point de départ de la chute rapide par laquelle la courbe revient au niveau de I, point de départ qui est généralement le sommet le plus élevé du cardiogramme (exception, v. fig. 11*a*), marque le début de V_d.

Lorsque entre la fin de V_d et le commencement de A_s il existe une pause, le point le plus bas de la courbe correspond — comme le montrent, entre autres, les fig. 2 et 10 — à la fin de V_d. Quand la pause est si longue que Si_s ne commence qu'après le relâchement complet de V, le début de Si_s peut se déceler sur le cardiogramme par une légère élévation, qui est alors la première dans la partie anacrote de la courbe: le point 0 de la fig. 2. En général, toutefois, cette élévation n'est pas distincte et le commencement (point I) de la première ascension nettement accusée — laquelle est aussi, d'ordinaire, très rapide et très forte — correspond au début de A_s, ou du moins à un moment dont le retard est tout à fait négligeable (fig. 10).

Du cardiogramme obtenu par la méthode de suspension, appliquée au cœur traversé par le sang et maintenu autant que possible dans sa position naturelle, on peut donc dans tous les cas déduire avec certitude, au moyen de mesures directes, la durée des intervalles suivants:

1) T — la durée de la période cardiaque: ordinairement entre 1″ et 1″,5.

2) V_s — V_d — la durée totale de la systole ventriculaire: généralement 0″,7—0″,1 et dépendant surtout de la température, ainsi que de la pléthore et de la tension.

3) V_s — $\wedge a$ — l'intervalle entre le commencement de V_s et l'ouverture des valvules semi-lunaires, la somme des „temps de tension" de V et de B: généralement 0″,15—0″,25.

Par conséquent aussi:

4) Λa — V_d — l'intervalle entre l'ouverture des valvules semilunaires et le début du relâchement du ventricule : ordinairement entre 0″,45 et 0″,7.

5) V_d — V_s — l'intervalle entre le commencement de la diastole ventriculaire et le commencement de la systole ventriculaire suivante : très variable, le plus souvent entre 0″,3 et 0″,8.

Fréquemment, on peut en outre déterminer avec précision :

6) L'intervalle A_d — V_s (fig. 3, 4, 6, 7, 8) : ordinairement au-dessous de 0″,1.

Assez exactement dans tous les cas, et avec une exactitude presque parfaite là où il y a une pause cardiaque bien distincte :

7) La durée de A_s : ordinairement 0″,25—0″,3.

8) La durée de V_d : le plus souvent 0″,3—0″,4 ; et par suite aussi

9) La durée de $V_c = V_s + V_d$: 0″,9 — 1″3.

10) L'intervalle de A_s — V_s entre le commencement de la systole auriculaire et celui de la systole ventriculaire : 0″,15—0″,3.

Eventuellement, parfois même avec beaucoup d'exactitude :

11) La durée de A_d (fig. 6*b*) : 0″,2—0″,25.

12) „ „ „ Si_s (fig. 2) : 0″,2—0″,3.

13) L'intervalle Si_s — A_s (fig. 2) : 0″,2—0″,4.

Ces valeurs peuvent servir, à leur tour, à des évaluations sur la durée de la révolution cardiaque (*R*), la rapidité de la péristaltique cardiaque (*P*) et le rythme (*Rh*), ainsi que sur leurs variations.

Nos cardiogrammes nous renseignent encore sur la grandeur absolue et relative, la vitesse et l'intensité des mouvements du ventricule et des oreillettes, parfois aussi du sinus, et ils se prêtent à des conclusions sur les volumes de sang propulsés par le cœur.

Cette variété d'applications ne se retrouve chez aucune des méthodes cardiographiques en usage jusqu'ici, quelle que soit d'ailleurs la supériorité dont quelques-unes de celles-ci peuvent

jouir pour certains problèmes particuliers. Un avantage non moins grand de notre procédé, peut-être même l'avantage principal, me paraît se trouver dans la facilité et la sûreté avec lesquelles, sans la moindre exigence de virtuosité expérimentale, on obtient, en toutes circonstances et même chez les individus les plus divers. des cardiogrammes essentiellement identiques. Lorsque les battements cardiaques sont enregistrés par transport d'air ou par des leviers inscripteurs directement appliqués sur la paroi thoracique ou sur le cœur, il est malaisé, comme on sait, de rendre ou de maintenir constants le lieu et le mode de cette application. Par suite, la forme des courbes ainsi obtenues varie, avec le même cœur, d'une manière si frappante et si peu accessible à l'analyse, que l'interprétation exacte, ou seulement une entente au sujet de la signification des caractères principaux, même pour les courbes normales, reste encore, de l'aveu général, au nombre des *desiderata* de la science. Aussi, je ne vois provisoirement aucune utilité à établir une comparaison entre nos cardiogrammes et ceux obtenus par des voies différentes, mais je crois que l'application du procédé de suspension, spécialement au cœur des mammifères, dissipera mainte obscurité régnant en cette matière.

Une prochaine communication fera connaître des résultats qu'a fournis l'étude de l'influence exercée, par différentes circonstances, sur le cœur *in situ* ; on y trouvera aussi des détails concernant l'application du procédé de suspension au cœur excisé, et quelques-uns des résultats obtenus dans ces conditions.

TROISIÈME LIVRAISON

J. C. Koningsberger, Recherches sur la formation de l'amidon chez les angiospermes. Page 217
Th. W. Engelmann, Observations et expériences sur le cœur suspendu..... » 259

CONDITIONS DE L'ABONNEMENT.

Les **Archives Néerlandaises des sciences exactes et naturelles** paraissent à des époques indéterminées, en livraisons de 6 à 12 feuilles d'impression, avec un nombre illimité de planches coloriées et noires.

Trente feuilles forment un volume.

Avec la dernière livraison de chaque volume les souscripteurs reçoivent gratis une table des matières, un titre général et une couverture.

Les abonnements engagent à un volume seulement. Les livraisons ne se vendent pas séparément.

Le prix du volume, avec les planches, est fixé à *fl.* 6.—.

On souscrit chez l'éditeur et chez tous les libraires des Pays-Bas et de l'étranger.

Un certain nombre de collections des tomes I à XX (années 1866—1886) sont mises à la disposition des Savants, Bibliothèques ou Etablissements publics au prix de 80 florins (168 francs, 134 Reichsmark). S'adresser directement au Secrétaire de la Société hollandaise des Sciences à Harlem.

HARLEM. — IMPRIMERIE DES HÉRITIERS LOOSJES.

TOME XXVI. 4me et 5me Livraisons.

ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

SCIENCES EXACTES ET NATURELLES

PUBLIÉES PAR

LA SOCIÉTÉ HOLLANDAISE DES SCIENCES À HARLEM,

ET RÉDIGÉES PAR

J. BOSSCHA,
SECRÉTAIRE DE LA SOCIÉTÉ

AVEC LA COLLABORATION DE

MM. D. Bierens de Haan, C. A. J. A. Oudemans, W. Koster,
C. K. Hoffmann et J. M. van Bemmelen.

HARLEM
LES HÉRITIERS LOOSJES.
1893.

PARIS
GAUTHIER-VILLARS.

LEIPSIG
G. E. SCHULZE.

ARCHIVES NÉERLANDAISES
DES
Sciences exactes et naturelles.

SUR LA LAMELLE SUBÉREUSE ET LA SUBÉRINE,

PAR

C. VAN WISSELINGH.

(Traduction, sous forme abrégée, d'un Mémoire qui a paru dans les *Verh. d. Kon. Akad. v. Wet.*, 2e Sect. T. I, N°. 1.)

I. Aperçu historique.

Depuis plus d'un siècle déjà, le tissu subéreux a été l'objet de recherches chimiques et microscopiques de la part d'une foule d'auteurs. Une analyse plus ou moins complète de tous ces travaux demanderait donc un très grand espace; mais une pareille analyse est ici d'autant moins nécessaire que, pour mes propres recherches, les résultats obtenus par un petit nombre d'investigateurs ont seuls eu de l'importance. Parmi les études microscopiques du tissu subéreux, l'une des plus intéressantes, à coup sûr, est celle que nous devons à M. von Höhnel [1]). D'après cet observateur, on peut distinguer dans la paroi des cellules subéreuses trois parties différentes: la paroi cellulosique (*Celluloseschlauch*), la lamelle subéreuse (*Suberinlamelle*) et la lamelle moyenne (*Mittellamelle*). Des deux côtés de la lamelle moyenne, toujours commune à deux cellules, on trouve une lamelle subéreuse, qui enveloppe la partie la plus interne de la paroi, la paroi cellulosique.

[1]) *Ueber den Kork und verk. Gewebe überhaupt*, dans *Sitzungsber. d. Wiener Akad.*, 1877, T. 76, p. 507.

Suivant M. von Höhnel [1]), la lamelle subéreuse, qui est l'élément le plus important, consiste toujours — à part les matières inorganiques et la cire chez les *Salix* — en deux substances: cellulose et subérine. Cette dernière est regardée par lui comme une substance cellulo-pariétale déterminée, tenant le milieu entre la cellulose et la cire végétale, et caractérisée surtout, microchimiquement, par la manière dont elle se comporte vis-à-vis de la solution de potasse et de l'acide nitrique. Chez certaines plantes, les lamelles subéreuses sont décrites comme étant très riches en cellulose, chez d'autres comme pauvres en cette substance, mais toujours comme cellulosifères. M. von Höhnel a été conduit à ce résultat principalement par ses recherches avec la potasse et l'acide chromique. Chauffée avec une solution concentrée de potasse, qui faisait subir à la subérine une espèce de saponification, la lamelle subéreuse se transformait en masses ou boules colorées en jaune, granuleuses ou irrégulièrement striées, et ordinairement enveloppées par des membranes chiffonnées [2]). La potasse était-elle ensuite enlevée au moyen de lavages à l'eau, il s'oparait une dissolution partielle des produits de décomposition, des granules étaient entraînés isolément et il restait les enveloppes membraneuses ridées. Au sujet de ces enveloppes, qui après le lavage à l'eau sont incolores, M. von Höhnel dit [3]) qu'elles prennent, en présence du chlorure de zinc iodé, une couleur rose, violet-rougeâtre ou d'un beau violet, qu'elles donnent donc la réaction de la cellulose. Il pense qu'elles proviennent, de même que les granules dont il a été question ci-dessus, de la base cellulosique (*Cellulosegrundlage*) de la lamelle subéreuse et qu'elles doivent naissance à l'action de la solution potassique chaude, qui fait fortement gonfler la subérine. Après un traitement prolongé par la solution concentrée de potasse à la température ordi-

[1]) *l.c.*, p. 559 et 560.
[2]) *l.c.*, p. 522 et suiv.
[3]) *l.c.*, p. 542 et suiv.

naire, il réussit également à provoquer par le chlorure de zinc iodé la coloration violette chez la lamelle subéreuse; mais ce traitement ne donna pas lieu à la formation d'enveloppes. A la suite d'une longue macération dans l'acide chromique, M. von Höhnel parvint aussi, après que la lamelle moyenne et la paroi cellulosique eurent été dissoutes, à colorer la lamelle subéreuse en violet par la solution iodée de chlorure de zinc. Dans ce dernier cas, M. von Höhnel attribue encore la coloration en violet à la présence de cellulose dans le lamelle subéreuse, manière de voir où il a été fortifié par ses expériences avec la solution ammoniacale d'oxyde de cuivre, laquelle permet toujours, selon lui, de dissoudre la base cellulosique de la lamelle subéreuse [1]). Quant aux différences que la subérine présente sous le rapport de sa résistance à l'acide chromique, M. von Höhnel ne les juge pas assez importantes pour faire admettre différentes modifications de cette matière pariétale [2]).

Outre l'action exercée par la potasse et l'acide chromique, M. von Höhnel [3]) a aussi étudié en détail celle que produit sur la lamelle subéreuse le réactif de Schulze: chlorate de potasse et acide nitrique; il a trouvé qu'à l'aide de la chaleur ce réactif transforme la subérine en une substance fondant entre 30 et 40°, qui est soluble dans l'alcool bouillant, l'éther, la benzine, le chloroforme et la potasse étendue, et qui a été nommée acide cérinique par Döpping. On voit donc que M. von Höhnel a donné trois réactions caractéristiques pour les membranes subérifiées: la réaction potassique, la réaction chromique et la réaction cérinique [4]).

Quant à la nature chimique de la subérine, les recherches de M. von Höhnel nous laissaient toutefois dans le doute.

---

[1]) *l.c.*, p. 552 et 553.
[2]) *l.c.*, p. 555.
[3]) *l.c.*, p. 556 et suiv.
[4]) *l.c.*, p. 522 et suiv.

M. Kügler [1]) essaya d'élucider ce côté de la question. Ses recherches portèrent exclusivement sur le liège du *Quercus Suber*. En le chauffant avec du chloroforme, M. Kügler [2]) parvint à enlever au liège 12 à 13 % de matières solides, savoir, 2,9 % de cérine, un corps cristallisable, trouvé par M. von Höhnel [3]) dans le contenu cellulaire, et une substance amorphe, fusible à 126°. Après ce traitement, le tissu contenait encore de notables quantités de subérine, qui ne se laissaient pas enlever par des dissolvants simples, mais qu'on réussit à extraire complètement au moyen d'une solution alcoolique de potasse, employée à chaud. De cette manière, il entra en dissolution 32,65 % de matières, qui consistaient, comme l'apprit un examen ultérieur, en 2,65 % de glycérine et 30 % d'acides, savoir, de l'acide stéarique et un acide encore inconnu, fusible à 96°, cristallisable, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool. A cet acide, M. Kügler a donné le nom d'acide phellonique. La substance extraite par le chloroforme et fusible à 126° fut trouvée composée des mêmes trois matières qu'avait fournies l'extraction par la potasse alcoolique. D'après le résultat de ses recherches, M. Kügler conclut que la subérine est une graisse, au vrai sens du mot [4]). Il reconnaît, toutefois, la singularité du fait que la subérine ne peut être extraite en totalité par les dissolvants ordinaires des graisses; il explique ce fait en admettant que dans la lamelle subéreuse les molécules de la subérine sont entourées de molécules de cellulose, à tel point que ces dernières empêchent la dissolution de la graisse.

En 1887 parut mon mémoire: *Sur la paroi des cellules subé-*

---

[1]) *Ueber den Kork von Quercus Suber*, dans *Archiv d. Pharm.*, T. XXII, 6, p. 217 et suiv.

[2]) *l.c.*, p. 226 et suiv.

[3]) *l.c.*, p. 591 et suiv.

[4]) D'après Gilson, *La subérine et les cellules du liège*, Dissert. inaugur., p. 13.

reuses [1]), dont je rappellerai brièvement les principaux résultats. Après avoir fait remarquer que M. von Höhnel n'avait jamais obtenu chez la lamelle subéreuse, traitée par la solution iodée de chlorure de zinc, une coloration en bleu pur ni par conséquent une réaction cellulosique franche, et après avoir montré que la coloration violette observée par lui ne pouvait tenir à la présence de cellulose, vu que l'iode dissous dans l'iodure de potassium était capable de produire la même coloration [2]), je réussis, par une nouvelle méthode d'étude, à fournir la preuve qu'il n'existe pas de base cellulosique dans la lamelle subéreuse. La méthode en question [3]) consistait à chauffer les coupes dans la glycérine jusqu'à 290°, c'est-à-dire, jusqu'à une température où les graisses se décomposent. Le résultat fut qu'à cette température la lamelle subéreuse éprouvait également une décomposition et ne laissait d'ordinaire qu'un résidu facile à extraire des coupes par l'acide chromique très dilué. Jamais il ne fut possible, après destruction partielle ou totale de la lamelle subéreuse, de trouver une base cellulosique, bien que, dans l'épiderme, la mise en évidence de la base cellulosique des couches cuticularisées ne présente pas la moindre difficulté [4]). J'arrivai à conclure, en outre, que la subérine ne peut pas constituer un corps chimique unique, mais qu'elle doit être composée de plusieurs corps différents et ayant avec les graisses une étroite affinité.

De même que M. Wiesner l'avait fait pour le *Quercus* [5]), je parvins dans divers cas [6]), par l'action prolongée de la potasse ou d'autres réactifs énergiques, suivie d'une douce pression sur la couvre-objet, à désagréger la lamelle subéreuse

---

[1]) *Archiv. Néerl.*, T. XXII.

[2]) *l.c.*, p. 260 et suiv.

[3]) *l.c.*, p. 266 et suiv.

[4]) *l.c.*, p. 279 et suiv.

[5]) *Untersuch. ü. d. Organisat. d. vegetab. Zellhaut*, dans *Sitzb. d. Kais. Akad. d. Wissensch.* T. XCIII, 1e Sect., janv. 1886, p. 45 et 46.

[6]) *l.c.*, p. 282 et suiv.

en très petites granulations, appelées dermatosomes par M. Wiesner [1]). Mais contrairement à ce que cet observateur avait trouvé pour les dermatosomes fournis par les fibres libériennes, ceux de la lamelle subéreuse étaient formés, non de cellulose, mais de subérine. La subérine interposée entre les dermatosomes avait subi une décomposition, qui, lors de l'emploi de la potasse, me parut être une saponification.

Dernièrement, nos connaissances sur la subérine ont reçu une notable extension par les recherches de M. Gilson [2]). En opérant sur du liège de *Quercus Suber*, finement divisé et purifié par le carbonate de soude, cet expérimentateur [3]) a réussi, au moyen d'une solution alcoolique de potasse à 3%, à extraire toute la subérine, ainsi que la cérine du contenu cellulaire. De la solution obtenue, M. Gilson a su isoler, outre la cérine en question, trois acides et de la glycérine. L'un des acides fut reconnu pour l'acide phellonique découvert par M. Kügler, les deux autres étaient nouveaux et reçurent de l'auteur les noms d'acide phloïonique et d'acide subérinique. Sous la désignation commune „d'acides subérogéniques" [4]), nous les trouvons décrits: l'acide phellonique, comme une substance cristallisée blanche, fusible à 95—96°, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme bouillants; l'acide subérinique, comme semi-liquide, devenant bientôt complètement liquide quand on le chauffe, insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme, ainsi que, avec formation de subérinate potassique, dans les dissolutions aqueuse et alcoolique de potasse; l'acide phloïonique, comme un corps cristallisé, insoluble dans l'eau froide et peu soluble dans l'eau bouillante, fusible à 120—121°. Outre les acides, M. Gilson a préparé plusieurs de leurs sels, entre autres, les sels potassiques; le phellonate potassique est décrit comme un corps

[1]) *l.c.*, p. 36.

[2]) *La subérine et les cellules du liège*, dans *La cellule*, t. VI, 1r fasc.

[3]) *l.c.*, p. 15 et suiv.

[4]) *l.c.*, p. 21 et suiv.

cristallin, qui se gonfle dans l'eau froide, sans se dissoudre, même quand on vient à chauffer, mais qui par contre est soluble à chaud dans l'alcool, dilué ou non; le subérinate potassique est dit très soluble dans l'eau et dans l'alcool; le phloïonate potassique, soluble dans l'eau, très peu soluble dans l'alcool.

Relativement à la coloration en violet observée par M. von Höhnel chez la lamelle subéreuse traitée par la solution iodée de chlorure de zinc après macération préalable dans la potasse, M. Gilson [1]) s'est non seulement assuré de l'exactitude de ma conclusion, à savoir, que cette coloration ne pouvait être due à la présence de cellulose, mais il a en outre réussi à montrer que le phellonate de potasse était la cause de ce phénomène remarquable. L'acide phellonique donnait une coloration analogue, les acides subérinique et phloïonique, au contraire, ne la produisaient pas. Quant au fait, mentionné par M. von Höhnel, que la coloration ne s'observe pas après traitement par la solution ammoniacale d'oxyde de cuivre, M. Gilson le considère comme tenant à la formation de phellonate de cuivre. Il estime que la preuve de l'existence de la cellulose dans la lamelle subéreuse n'a pas été fournie.

En opérant sur le tissu subéreux de l'*Ulmus campestris var. suberosa*, M Gilson a également pu en extraire, tout comme de celui du *Quercus Suber*, de l'acide phellonique et de l'acide subérinique [2]). Ces deux acides jouent, suivant M. Gilson, un rôle important dans la formation de la subérine. Il déclare [3]) ne pas pouvoir partager l'opinion de M. Kügler, à savoir que la subérine serait une graisse, et cela principalement parce que la subérine est insoluble dans les dissolvants des matières grasses et parce qu'elle est peu ou point fusible; on peut, en

---

[1]) *l.c.*, p. 36, 37, 42, 43 et 44.

[2]) *l.c.*, p. 32 et suiv.

[3]) *l.c.*, p. 44 et suiv.

effet, chauffer les lamelles subéreuses jusqu'à 290° sans observer de fusion, tandis que les graisses ont des points de fusion relativement bas. Selon M. Gilson [1]), la subérine est ou bien un mélange d'éthers composés, peu fusibles et insolubles dans l'alcool l'éther et le chloroforme, ou bien un produit formé par combinaison, condensation ou polymérisation des acides subérogéniques ou de leurs dérivés.

Les résultats obtenus par M. Gilson ne sont venus à ma connaissance que lorsque les expériences dont la description va suivre étaient déjà en grande partie exécutées. Ce n'est donc que dans les dernières d'entre elles que j'ai pu tenir compte des faits mis en lumière par cet expérimentateur. Au reste, les questions que je m'étais proposé de résoudre sont indépendantes des résultats auxquels il est arrivé. L'objet de mes recherches, poursuivies exclusivement dans le champ de l'anatomie et de la microchimie, peut être formulé de cette manière :

1°. Etudier le caractère chimique de la lamelle subéreuse à l'aide de réactifs et par la méthode de chauffage avec la glycérine, et isoler, si possible, les substances existant dans la lamelle.

2°. Chercher à résoudre cette question : La lamelle subéreuse peut-elle contenir des graisses fusibles et, dans le cas de l'affirmative, à quoi tient-il qu'aucune fusion n'est observée lors du chauffage dans la glycérine et que le traitement par les dissolvants des graisses n'a que peu ou point d'influence sur la lamelle subéreuse?

3°. Expliquer différents phénomènes qui ont été observés au microscope en soumettant la lamelle subéreuse à l'action des réactifs, par exemple, la coloration en violet observée par M. von Höhnel, la formation d'enveloppes sous l'action de la potasse, et d'autres phénomènes non complètement élucidés jusqu'à ce jour.

---

[1]) *l.c.*, p. 46.

Les plantes qui ont servi à mon étude de la lamelle subéreuse sont les suivantes: *Quercus Suber*, *Cytisus Laburnum*, *Virgilia lutea*, *Ilex aquifolium*, *Betula alba*, *Pirus Malus* et *Salix caprea*.

II. Chauffage de la lamelle subéreuse dans la glycérine.

Dans mes recherches antérieures sur la paroi des cellules subéreuses, j'ai déjà examiné comment la lamelle subéreuse se comporte lorsqu'elle est chauffée à une température où les graisses se décomposent. Les résultats obtenus m'ont paru assez intéressants pour justifier une nouvelle étude, plus détaillée, de cette question. J'ai maintenant procédé de la façon suivante. Les coupes ont été chauffées dans des tubes de verre scellés à la lampe, remplis en partie de glycérine qui avait préalablement été débarrassée, autant que possible, de l'eau qu'elle contenait. Cette métode permettait d'élever la température beaucoup au-delà de 300°.

Les expériences ainsi conduites ont, en général, confirmé ce qui avait été trouvé antérieurement. Chez l'*Ilex aquifolium*, plante que je n'avais pas encore examinée sous ce rapport, il se présenta un phénomène qui jetait un nouveau jour sur la nature de la lamelle subéreuse. Cette partie de la paroi possède, dans la plante susdite, une épaisseur considérable. En ce qui concerne l'effet des réactifs, elle ne se distingue en rien de la plupart des autres lamelles subéreuses. Chauffée jusqu'à 100°, elle ne montra non plus la moindre trace de fusion d'une prétendue cire. Il semblait qu'on eût affaire à une lamelle subéreuse qui ne se comporterait, à aucun égard, d'une manière spéciale. Mais, après que je l'eus chauffée dans la glycérine jusqu'à 260°, elle se trouva ramassée en grosses boules et en gâteaux (fig. 22 *s*). Les produits de la fusion étaient de couleur jaunâtre; parfois ils paraissaient homogènes, d'autres fois bulleux; par pression sur le couvre-objet, on reconnaissait qu'ils

possédaient un grand degré de dureté; quant à la manière de se comporter vis-à-vis des réactifs, je remarque qu'ils ne sont pas dissous par l'acide chromique concentré, et que la potasse bouillante les attaque bien plus ou moins, mais ne les enlève pas aux coupes. Une chaleur plus forte, toutefois, détermine une décomposition rapide; après élévation de la température à 270°, ou trouve encore, à la vérité, des masses bulleuses, mais en beaucoup moindre quantité que les produits de fusion décrits plus haut. Contrairement à ceux-ci, elles sont dissoutes par l'acide chromique étendu, sauf un résidu de petits grains dans les couches cellulaires les plus internes. Chauffe-t-on encore plus fortement, par exemple jusqu'à 280 ou 290°, les masses bulleuses, qui fréquemment présentent une forme oblongue ou arrondie, n'éprouvent plus de modification sensible. Déjà à 250°, un commencement de fusion se laisse parfois observer, mais à 240° la lamelle subéreuse conserve encore sa forme parfaitement intacte. Il n'est pas douteux que la fusion de la lamelle subéreuse ne soit déjà précédée de quelque décomposition; cela devient surtout évident après chauffage longtemps continué à 230 ou 240°. De non moindre importance est le fait que la décomposition de la lamelle subéreuse peut aussi avoir lieu sans qu'il y ait apparence de fusion; tel est le cas, en effet, lorsque la température n'est pas portée immédiatement jus'à 260°, lorsque, par exemple, le tissu subéreux est d'abord chauffé longtemps à une température ne dépassant pas 250°, et ensuite plus fortement. — Chez d'autres plantes aussi j'ai soigneusement recherché le phénomène qui vient d'être décrit pour l'*Ilex aquifolium*, mais nulle part je n'ai pu constater avec certitude une fusion de la lamelle subéreuse; lors de l'étude du *Cytisus Laburnum* seulement, il m'a semblé, en chauffant dans la glycérine, que la décomposition à 250° était accompagnée, dans les couches cellulaires les plus profondes, d'une trace de fusion.

En réfléchissant aux résultats obtenus, je me demandai s'il n'était pas possible que dans chaque lamelle subéreuse, à côté

de une ou plusieurs matières infusibles, il se trouvât aussi une ou plusieurs substances fusibles, et si les premières n'empêcheraient pas d'ordinaire le ressuage des secondes ou la formation de boules. Au chapitre suivant on verra de quelle manière je suis parvenu à obtenir une reponse décisive à cette question.

Préalablement, je rendrai compte d'une seconde série d'expériences, dans laquelle une légère modification fut apportée au procédé de chauffage. Cette modification consistait à ne pas arrêter immédiatement l'application de la chaleur dès que celle-ci était arrivée à un certain degré, mais à laisser les coupes exposées pendant longtemps à l'influence d'une température déterminée. En opérant de cette façon, j'espérais réussir plus ou moins après décomposition partielle de la lamelle subéreuse, à en séparer quelques substances particulières, pour les examiner de plus près. Le chauffage, qui était toujours continué pendant plus d'une heure, avait lieu à des températures d'environ 225, 250, 275 et de plus de 300°; dans quelques cas, des expériences furent faites, en outre, à des températures plus basses et intermédiaires. En général on observa, après l'action prolongée d'une température inférieure, les mêmes phénomènes qui avaient été notés, antérieurement, à une température plus élevée. Chez *Virgilia*, *Cytisus*, *Ilex*, *Quercus*, *Pirus* et *Betula*, voici, d'une manière générale, les résultats constatés. En même temps que la lamelle subéreuse devient plus mince, elle perd peu à peu son pouvoir de résistance à l'action de l'acide chromique concentré. Celui-ci l'attaque à un degré plus ou moins prononcé; chauffée plus fortement, elle s'y dissout en entier, ou en ne laissant qu'un faible résidu. Si elle a été soumise à une température encore plus élevée, l'action de l'acide chromique très étendu est déjà suffisante pour la dissoudre complètement, ce qui dans quelques cas, lorsque la chaleur n'a pas été par trop haute, s'accompagne d'un léger gonflement ou d'une forte crispation (voir fig. 2, 6, 17 et 18 et l'explication des figures). Pour cinq des plantes sus-nommées je pus obtenir, chez les restes laissés

par la lamelle subéreuse après macération dans l'acide chromique concentré, une coloration violette bien distincte par l'action de la solution iodée d'iodure de potassium; pour le *Pirus Malus*, je ne réussis qu'une seule fois à provoquer une faible coloration. Au sujet de cette plante, M. von Höhnel [1]) mentionne qu'après macération dans l'acide chromique la lamelle subéreuse donne une belle coloration en violet-bleuâtre par la solution iodée de chlorure de zinc, ce qui indiquerait une forte proportion de cellulose. Quant à moi, jamais je ne suis parvenu, chez *Pirus Malus*, à déterminer au moyen du chlorure de zinc iodé ou de l'iodure de potassium ioduré une bonne coloration violette, ni après macération dans l'acide chromique, ni après traitement par la potasse en dissolution, que cet agent eût été employé à froid ou à chaud; je n'ai obtenu, après macération dans l'acide chromique, qu'une coloration très légère. L'affaiblissement, sous l'influence de la chaleur, du pouvoir de résistance de la lamelle subéreuse vis-à-vis de l'acide chromique va de concert, dans une certaine mesure, avec l'accroissement de résistance vis-à-vis de la potasse, de sorte qu'il reste finalement des lamelles subéreuses plus ou moins colorées en brun, qui en présence de la potasse bouillante ne subissent pas le moindre changement, pas même un léger gonflement. Chauffées avec le chlorate de potasse et l'acide nitrique, elles donnent la réaction de l'acide cérinique, ou forment au moins les boules caractéristiques, solubles dans la potasse. Comparées aux lamelles subéreuses primitives, elles sont généralement minces, mais parfois elles peuvent encore posséder une épaisseur notable, comme il arrive surtout chez le *Cytisus Laburnum* (comp. fig. 1 et 2). En plusieurs cas j'ai observé que lorsque les lamelles subéreuses étaient devenues partiellement ou complètement solubles dans l'acide chromique concentré et ne présentaient qu'à un faible degré, — par exemple en se colo-

---

[1] *l. c.*, p. 547 et 548.

rant en jaune ou en gonflant un peu, — la réaction par le potasse, cette réaction pouvait être notablement renforcée en faisant macérer préalablement les lamelles pendant quelque temps dans l'acide chromique étendu; la substance réfractaire à l'action de la potasse, substance dont nous avons constaté ci-dessus l'existence dans les lamelles modifiées, était ainsi dissoute et la réaction par la potasse pouvait se produire nettement. Sur ce qui restait alors de la lamelle subéreuse après addition d'eau, la coloration en violet par les réactifs iodés se laissait obtenir de différentes manières, sauf toutefois chez le *Pirus Malus*.

Chez *Betula* (voir fig. 17 et 18 et explic. des figures), la lamelle subéreuse se distingue en ce que la partie interne peut être enlevée au moyen de l'acide chromique concentré. Après chauffage prolongé à 250°, la lamelle entière se laisse dissoudre par ce réactif; dans ces mêmes conditions, l'acide chromique étendu la plisse fortement, tandis que la potasse bouillante, soit étendue soit concentrée, ne provoque pas la moindre modification. Si l'on continue pendant quelque temps la macération dans l'acide chromique étendu, qu'ensuite on enlève celui-ci par le lavage à l'eau, qu'on ajoute une solution concentrée de potasse et qu'on chauffe, il se forme immédiatement des boules jaunes, qui sont complètement solubles dans l'eau. Ajoute-t-on, au lieu de potasse concentrée, de la potasse étendue, on observe, sans avoir besoin de chauffer, la dissolution rapide et complète de la lamelle subéreuse tortillée. La substance dont celle-ci est formée donne la réaction dite de l'acide cérinique, c'est-à-dire qu'elle fournit, étant chauffée avec du chlorate de potasse et de l'acide nitrique, des boules, qui se dissolvent facilement dans la potasse étendue. Quand la lamelle subéreuse de *Betula* a été chauffée jusqu'à 275°, on ne réussit plus à en séparer une matière soluble dans la potasse, attendu que le traitement par l'acide chromique étendu donne alors promptement lieu à la dissolution complète de la lamelle. Chez les lamelles subéreuses chauffées à 250°, la dissolution dans

l'acide chromique étendu est empêchée par la matière soluble dans la potasse, tandis que la réaction potassique est empêchée par la matière soluble dans l'acide chromique étendu. A en juger par la manière dont la paroi des cellules subéreuses se comporte en présence d'une dissolution de potasse, et en tenant compte des recherches microchimiques ci-dessus rapportées, nous devons bien admettre, dans la lamelle subéreuse, l'existence de une ou plusieurs substances facilement saponifiées par la potasse et formant un savon soluble dans l'eau. Il me semble que, pour le *Betula*, je suis réellement parvenu à isoler une pareille matière.

Les phénomènes qui se produisent lors du chauffage dans la glycérine ne sont pas — et cela ressort déjà plus ou moins de ce qui a été dit plus haut — tous semblables pour des lamelles subéreuses différentes, et la température à laquelle s'opère la décomposition n'est pas non plus toujours la même. Ainsi, tandis que chez *Betula* un changement notable n'avait eu lieu dans la lamelle subéreuse qu'à la suite d'un chauffage à 250°, chez *Virgilia* cette lamelle, après avoir été exposée à une température de 210 à 215°, était déjà tellement décomposée que je réussis à l'extraire du tissu par l'acide chromique un peu étendu. Chez *Pirus* (voir fig. 13), on peut distinguer dans la lamelle subéreuse deux parties, qui lors du chauffage se comportent d'une manière différente. Après avoir subi pendant une heure l'application d'une température de 235 à 240°, la partie moyenne de la lamelle se dissout dans l'acide chromique étendu, tandis que le reste résiste à l'action de l'acide concentré. Une chaleur plus forte a pour effet que la lamelle subéreuse tout entiere peut être extraite au moyen de l'acide chromique étendu.

Quant à savoir si la matière que la lamelle subéreuse laisse après chauffage est un élément normal ou bien un produit de décomposition, c'est là une question que les recherches précédentes ne permettent pas de résoudre avec certitude. Une réponse catégorique y sera faite au chapitre suivant. Il est à

remarquer qu'après exposition prolongée à une température de plus de 300° la matière énigmatique ne se laisse plus déceler chez *Ilex*, *Quercus* et *Betula*, tandis que chez *Virgilia*, *Pirus* et *Cytisus* sa présence peut encore être constatée.

Le tissu subéreux de *Salix caprea*, dont il n'a pas été question dans ce qui précède, montre des phénomènes très particuliers. Comme on le sait, ce tissu contient dans l'épaisse lamelle subéreuse une grande quantité d'une matière fusible, qui déjà au-dessous de 100° apparaît partiellement à la surface de la paroi. Cette matière, appelée cire par M. von Höhnel, entrave l'observation d'autres phénomènes. Bien que soluble dans le chloroforme bouillant, elle paraît ne pouvoir être extraite par lui, de la paroi cellulaire, que pour une faible partie; c'est ce que j'ai reconnu en chauffant des coupes dont les unes avaient été bouillies dans le chloroforme, tandis que les autres n'avaient pas subi ce traitement préalable. Le chauffage prolongé à environ 250° détermine une décomposition sensible de la lamelle subéreuse; aux températures de 275° et de plus de 300°, le phénomène est plus prononcé. Dans ce dernier cas, on trouve entre les restes de la lamelle subéreuse de grosses boules jaunâtres, qui peuvent être dissoutes par le chloroforme bouillant. Cette extraction faite, on retient encore, outre de nombreux granules, une partie assez épaisse de la lamelle subéreuse, partie qui est intimement, unie, sur les côtés, aux parties homologues des cellules adjacentes; cette union persiste lors de la macération dans l'acide chromique concentré, du traitement par l'acide sulfurique concentré, ou de l'ébullition avec la potasse, tous réactifs à l'action desquels les restes de la lamelle subéreuse offrent une résistance opiniâtre. Par l'iode, ces restes sont toujours colorés en jaune, même après macération dans l'acide chromique.

III. Traitement de la lamelle subéreuse par la solutien alcoolique de potasse.

Pour résoudre la question posée dans le chapitre précédent, — à savoir, si la substance en laquelle consiste la lamelle subéreuse modifiée par le chauffage dans la glycérine est un élément normal de la paroi cellulaire ou bien un produit de décomposition, — j'ai cru devoir essayer s'il serait possible de l'isoler encore par une autre voie de la lamelle subéreuse naturelle. A cet effet, j'ai traité celle-ci par une solution alcoolique de potasse à 10 %, réactif qui, suivant M. Kügler et M. Gilson, décompose et dissout facilement la subérine, mais dont l'action est nulle sur la lamelle subéreuse modifiée. Restait-il, après ce traitement, une lamelle inattaquable par la potasse et soluble dans l'acide chromique étendu, il y aurait lieu de considérer la substance énigmatique comme un constituant normal de la lamelle subéreuse; elle devrait au contraire être regardée comme un produit de décomposition s'il y avait dissolution complète. L'expérience a prononcé en faveur de la seconde de ces deux manières de voir. Des coupes du tissu subéreux des sept plantes déjà nommées furent immergées dans la solution alcoolique de potasse à 10 %; après un, deux et quatorze jours de macération, elles furent examinées au chlorate de potasse et à l'acide nitrique ou traitées peu de temps par l'acide chromique pour dissoudre la lignine et le contenu cellulaire, puis les restes subéreux furent isolés à l'aide de l'acide sulfurique concentré ou colorés en jaune par l'iode. La différence de durée de la macération n'eut, en général, aucune influence sur les résultats. Chez *Cytisus* et *Betula* (voir fig. 5, 6 et 18 et l'explication des figures), après 24 heures de macération, il n'y avait plus à découvrir la moindre trace de lamelle subéreuse, même à l'aide du chlorate de potasse et de l'acide nitrique. Chez *Ilex* et *Quercus*, au bout de deux semaines, j'obtins encore

toujours, avec ce mélange, une faible réaction, même après ébullition dans la potasse alcoolique à 10 %.

Le *Virgilia* donna toujours, avec le chlorate de potasse et l'acide nitrique, une réaction encore assez forte, même après ébullition dans la solution alcoolique de potasse; par d'autres réactifs encore, le reste de la lamelle subéreuse pouvait être décelé, mais non après traitement par l'acide chromique étendu, ce qui m'oblige d'admettre que le résidu subéreux est soluble dans ce réactif. Chez le *Pirus*, la réaction avec le chlorate de potasse et l'acide nitrique ne fut pas moins forte que chez le *Virgilia*, et d'autres réactifs aussi permettaient d'y déceler et isoler des restes de la lamelle subéreuse. Contrairement à ce qui avait lieu dans le cas précédent, cela réussissait même aprés macération dans l'acide chromique, mais jamais après ébullition dans la solution alcoolique de potasse. Chez *Salix*, après quinze jours de macération dans la solution alcoolique de potasse, la lamelle subéreuse ne paraît encore que très peu modifiée; bouillie dans ce liquide, elle se montra bien un peu attaquée, mais son épaisseur n'était pas diminuée sensiblement Vis-à-vis de la solution alcoolique de potasse, la lamelle subéreuse du *Salix* se comporte donc d'une manière tout aussi particulière que lors du chauffage dans la glycérine.

Le fait que, chez *Cytisus*, *Betula* et *Pirus*, la lamelle subéreuse a été trouvée complètement soluble, à froid ou à chaud, dans la dissolution alcoolique de potasse, indique suffisamment, à mon avis, que la lamelle subéreuse métamorphosée par la chaleur doit être regardée comme un produit de décomposition, d'autant plus que, précisément dans les cas en question, elle possède encore une épaisseur plus ou moins considérable (fig. 2). Quant à la matière ou aux matières qui lui ont donné naissance, il est difficile de les spécifier, mais il me semble qu'il faut songer en premier lieu à celles qui sont solubles dans la dissolution aqueuse de potasse. Après un traitement prolongé par ce réactif, employé à froid, on

réussit souvent, dans une mesure plus ou moins large, à réduire la lamelle subéreuse en granulations, que M. Wiesner a nommées dermatosomes. Ceux-ci sont donc plus ou moins enveloppés par l'élément qui est soluble dans la solution potassique aqueuse. Cet élément enlevé, la connexion entre les dermatosomes de la lamelle subéreuse se trouve rompue en tout ou en partie; après chauffage dans la glycérine, toutefois, la connexion persiste, ce qui me fait croire que la lamelle subéreuse modifiée doit sa solidité à l'élément soluble dans la dissolution potassique aqueuse, lequel élément a subi, par la chaleur, une transformation chimique.

Les expériences ci-dessus décrites ne fournissent pas seulement la réponse à la question posée au chapitre précédent, elles confirment en outre ma conclusion antérieure, celle de la non-existence d'une base cellulosique dans la lamelle subéreuse. Après dissolution totale ou partielle de la lamelle subéreuse, il ne fut jamais possible d'observer une réaction de cellulose entre la lamelle moyenne et la paroi cellulosique généralement plus ou moins lignifiée. Dans les cas les plus favorables, la dissolution de la lamelle subéreuse est complète et la paroi cellulosique se voit entièrement libre dans la cellule; or, cela ne pourrait avoir lieu si la lamelle subéreuse possédait une base cellulosique, vu que les parois de cellulose ne sont pas sensiblement attaquées, à froid, par une dissolution alcoolique de potasse à 10 %.

IV. Recherche de matières fusibles dans la lamelle subéreuse.

Dans le second chapitre j'ai donné les raisons sur lesquelles est fondée l'hypothèse que la lamelle subéreuse pourrait contenir des matières fusibles. Il me semblait que celles-ci ne devaient probablement pas être cherchées parmi les matières qui sont facilement décomposées et dissoutes par la potasse et qui paraissent en envelopper d'autres, non solubles dans

la potasse; ces dernières forment surtout l'élément essentiel des corpuscules, appelés dermatosomes, qu'en beaucoup de cas on peut isoler de la lamelle subéreuse et que j'ai déjà décrits antérieurement [1]). Pour pouvoir mieux étudier ces dernières matières, j'ai cru devoir essayer d'en séparer les premières au moyen d'un traitement ménagé par la potasse. A cet effet, les coupes furent exposées, à la température ordinaire, à l'action plus ou moins prolongée d'une solution de potasse à 5 %; ensuite elles furent soigneusement lavées à l'eau, puis le résidu de la lamelle subéreuse fut chauffé dans la glycérine, pour la recherche de matières fusibles. A cette recherche, qui dès l'abord amena des résultats très intéressants, j'ai donné une grande extension. Commençons par dire un mot de la méthode suivie. Le chauffage dans la glycérine eut lieu, comme précédemment, dans des tubes scellés à la lampe; on se servait du bain marie pour les températures au-dessous de 100°, du bain d'huile pour les températures plus hautes. L'emploi de la glycérine présente, dans le cas actuel, encore un avantage particulier. J'ai reconnu que cette substance dissout la plupart des matières qui prennent naissance lors de la décomposition de la lamelle subéreuse par la lessive de potasse. En cas de présence de produits de décomposition insolubles dans l'eau, ceux-ci seront donc, d'ordinaire, séparés par la glycérine. Les matières laissées par la lamelle subéreuse peuvent donc être considérées, en général, comme ses éléments non modifiés chimiquement, puisque les produits de décomposition ont été enlevés. Au lieu de la lessive de potasse à 5 %, on aurait peut-être, tout aussi bien, pu employer une solution plus diluée; à l'exemple de M. von Höhnel j'ai toutefois fait usage, de même que précédemment, du liquide plus concentré.

Ce qu'on observe, après macération de différents tissus subéreux dans la potasse un peu concentrée, revient en somme

[1]) *l. c*, p. 282 et suiv.

à ce qui suit. Les tissus macérés ayant été lavés à l'eau, ce qui donne lieu à un peu de gonflement et à la disparition de la couleur jaune produite par la macération, on remarque d'ordinaire dans la lamelle subéreuse un dédoublement en lamelles plus ténues, et, en exerçant une pression sur le couvre-objet, on parvient généralement à opérer une division plus ou moins avancée en dermatosomes. Chez quelques plantes, telles que *Cytisus* et *Quercus*, cela réussit très facilement; chez d'autres, la désagrégation complète ne s'obtient que lentement ou avec beaucoup de peine.

En chauffant maintenant dans la glycérine les lamelles subéreuses modifiées par la potasse, on observe, chez chacune des sept plantes dont j'ai fait l'étude, une fusion, qui parfois est si complète qu'au lieu de lamelles subéreuses on ne retrouve plus que de grosses boules (voir fig. 7 et 14). Examinés de plus près, ces produits de fusion offrent nombre de particularités. Je commencerai par faire connaître les résultats fournis par *Quercus*, *Cytisus*, *Ilex*, *Virgilia* et *Betula*, parce que ces plantes présentent de notables points de similitude, ce qui est à constater surtout après l'action prolongée de la potasse. La macération fut continuée, dans ce cas, pendant plus de deux mois; mais une durée aussi longue n'est pas nécessaire, car j'ai reconnu qu'une action beaucoup plus courte peut conduire aux mêmes résultats. Chez les quatre premières des plantes ci-dessus nommées, la fusion en boules est complète; elle ne l'est pas, au contraire, chez *Betula*, où la partie externe de la lamelle subéreuse ne prend point part à la fusion (voir fig. 21 et l'explication des figures). Chez *Quercus* et *Virgilia* j'ai pu observer un commencement de fusion après chauffage à 120°, tandis qu'à 130° la lamelle subéreuse était fondue en grosses boules; chez *Cytisus*, il s'était déjà formé des boules à 110°, chez *Ilex* et *Betula*, à 120°. Dans le chloroforme les boules se dissolvent à chaud, en laissant, chez *Betula*, la partie externe de la lamelle subéreuse, partie qui même à 200° ne montre pas de fusion et qui résiste à l'action de l'acide chromique

étendu. Chauffées avec le chlorate de potasse et l'acide nitrique, les boules donnent la réaction dite de l'acide cérinique. Le chauffage doit toutefois être continué longtemps pour obtenir des boules homogènes, complètement solubles dans la potasse étendue. Par l'iode les boules sont colorées en jaune, mais en violet (voir fig. 8 et 21, ainsi que l'explication des figures) après macération dans l'acide chromique; si toutefois cette macération a duré longtemps, l'iode ne fait plus apparaître la coloration violette. L'acide chromique, même concentré, ne dissout pas les boules, mais la matière dont celles-ci sont formées éprouve, déjà sous l'influence de l'acide dilué, un changement chimique: après ce traitement, non seulement elle se comporte d'une manière spéciale vis-à-vis de l'iode, mais elle a aussi perdu sa fusibilité. Lorsque les coupes macérées dans la lessive de potasse sont d'abord exposées pendant 24 heures à l'action de l'acide chromique très étendu, avant de subir le chauffage dans la glycérine, il ne se produit pas de fusion, même à 200°. Cette expérience jette un nouveau jour sur la réaction de l'acide chromique; il en résulte, en effet, que l'opinion de M. von Höhnel[1], suivant laquelle l'acide chromique dissoudrait une partie de la subérine en laissant le reste inattaqué, n'est pas tout à fait exacte, puisque la partie non dissoute est pourtant modifiée chimiquement.

Lorsque les produits de fusion ci-dessus mentionnés sont chauffés dans la glycérine à une température où les graisses se décomposent, on remarque qu'ils disparaissent peu à peu du tissu subéreux, sans laisser, comme le fait la lamelle subéreuse, un résidu, aisément dissous par l'acide chromique étendu. Je crois pouvoir déduire de là que la substance (voir fig. 2) formant ce résidu de la lamelle subéreuse chauffée n'est pas un produit de décomposition de l'élément fusible, mais de celui que la solution de potasse décompose déjà à la température ordinaire.

---

[1]) *l.c.*, p. 555.

Très intéressante est la manière dont les produits de fusion se comportent en présence de la solution de potasse. En les faisant bouillir avec cette solution sous le couvre-objet, on ne peut encore apercevoir aucun changement notable; mais quand l'expérience a lieu dans un tube scellé, et qu'on fait agir la potasse à une température dépassant leur point de fusion, par exemple à celle de 130°, il y a décomposition complète. Les coupes sont-elles examinées dans l'eau, on trouve les produits de cette décomposition, qui ressemblent entièrement aux enveloppes décrites par M. van Höhnel (voir fig. 9 et 23). En exécutant l'expérience avec de la potasse concentrée, et étudiant ensuite l'influence que l'addition d'eau exerçait sur les produits de décomposition, j'observai que ceux-ci subissaient un gonflement. Par la solution iodée de chlorure de zinc, les produits de décomposition sont colorés en violet; l'iode dissous dans l'iodure de potassium ne leur communique, à la température ordinaire, aucune coloration bien marquée, mais ils deviennent d'un beau violet dans ce liquide lorsqu'on les a préalablement fait macérer dans l'acide chromique plus ou moins étendu. L'acide chromique agit-il trop longtemps, les enveloppes perdent la propriété d'être colorées en violet.

D'après les réactions ci-dessus mentionnées et le gonflement déterminé par l'eau, je présumai que les produits de décomposition devaient être formés, en tout ou en grande partie, de phellonate de potasse. Je cherchai donc à isoler, au moyen de l'acide sulfurique étendu ou de l'acide chlorhydrique étendu, l'acide phellonique ou un mélange de celui-ci et d'autres acides. Quand les enveloppes sont bouillies, sous le couvre-objet ou dans un petit tube microchimique, avec l'acide sulfurique ou chlorhydrique étendu, elles sont immédiatement converties en boules liquides, qui lors du refroidissement redeviennent bientôt solides, en perdant leur forme sphérique et en prenant une structure cristalline (voir fig. 10). Dans l'alcool bouillant les boules se dissolvent. Par la solution

iodée de chlorure de zinc et, après traitement avec l'acide chromique, aussi par l'iodure de potassium ioduré, les boules sont colorées en violet. Des données ci-dessus rapportées, et d'autres encore dont il sera parlé au chapitre suivant, il résulte que les boules consistent pour une partie considérable en acide phellonique, et les susdits produits de décomposition, obtenus à l'aide de la solution de potasse, pour une grande partie en phellonate de potasse. Cela est particulièrement le cas pour les enveloppes proprement dites, décrites par M. von Höhnel comme des lamelles de cellulose.

Ensuite des résultats obtenus, je crois pouvoir conclure que la matière dont se laisse séparer l'acide phellonique est un corps chimique, fusible au-dessus de 100°, probablement vers 120°, et soluble dans le chloroforme. Si l'on considère, en outre, qu'il a été possible de retirer de la glycérine du tissu subéreux de *Quercus Suber*, on reconnaître que rien n'empêche de supposer qu'on a réellement affaire ici à un corps gras, à l'éther glycérylique de l'acide phellonique.

Précédemment, j'ai déjà indiqué plus ou moins qu'une macération prolongée dans la potasse et une macération de courte durée, de un ou deux jours, par exemple, ne conduisent pas au même résultat. Dans le second de ces deux cas, la fusion des restes de la lamelle subéreuse a ordinairement lieu à une température plus basse. Des coupes de liège à bouchons, par exemple, macérées pendant deux fois 24 heures, éprouvent déjà vers 90°, à un degré bien apparent, la fusion et la confluence en boules. Chez *Cytisus*, après 24 heures de macération, une fusion complète en boules eut déjà lieu à 90°, et même, après une heure ou une demi-heure seulement de traitement par la potasse, je pus déjà vers 70° observer distinctement un commencement de liquéfaction. Chez *Ilex*, après 24 heures de macération, la formation de boules eut lieu à 110°; chez *Betula*, à 100°. Pour le seul cas du *Virgilia* je n'ai pas réussi, dans mes déterminations du point de fusion, à établir avec certitude quelque différence suivant la

durée plus ou moins longue de la macération. — Quant à l'explication du phénomène dont il s'agit, je n'en ai pu trouver d'autre que d'admettre, dans la lamelle subéreuse, l'existence d'au moins une matière plus fusible et plus facilement décomposable par la potasse que ne l'est la matière qui fournit l'acide phellonique. Il n'est donc pas improbable qu'on ait affaire ici à plusieurs corps chimiques différents, appartenant à la série des corps gras.

Le point de fusion de la combinaison de l'acide phellonique ne saurait être fixé exactement d'après mes expériences microchimiques. Après une macération prolongée dans la solution de potasse, la fusion avait lieu tantôt à 110°, tantôt à 120°, et dans un cas la confluence parfaite en boules ne put être constatée qu'à 130°. Il est à remarquer que les points de fusion les plus bas ont été trouvés principalement chez celles de nos plantes dont les lamelles subéreuses, après une courte macération dans la potasse, fondent à une température relativement peu élevée, tandis que le point de fusion le plus haut a été observé précisément dans le cas où la durée de la macération ne paraît pas exercer d'influence sensible sur la température de fusion. Evidemment, le point de fusion de la combinaison de l'acide phellonique est abaissé par la présence de une ou plusieurs autres matières fusibles, qui ne peuvent être décomposées complètement, à froid, par la solution de potasse; pour cette raison, il me semble probable que, des chiffres trouvés, c'est le plus élevé qui se rapprochera le plus de la vérité.

Pour cinq des sept plantes qui ont servi à mes recherches, j'ai fait connaître plus haut comment la lamelle subéreuse, après macération, se comporte quand on la chauffe dans une solution de potasse. En ce qui concerne les deux autres, à savoir *Pirus* et *Salix*, je dois noter que chez toutes les deux la lamelle subéreuse se distingue particulièrement sous le rapport de la réaction de l'acide phellonique. Chez *Pirus*, j'ai parfois observé cette réaction, mais à un très faible degré

seulement; jamais, au contraire, elle ne m'a été offerte par l'épaisse paroi des cellules subéreuses de *Salix* (fig. 25), plante où la lamelle subéreuse est aussi caractérisée surtout par sa teneur en prétendue cire, matière fusible qui exude déjà de la paroi cellulaire au-dessous de 100°. Il était donc à prévoir que le chauffage dans la glycérine, après macération dans la potasse, conduirait à des résultats spéciaux, prévision que l'expérience confirma. Après macération prolongée, il y eut fusion, mais, dans les deux cas, au-dessous de 100°. Chez *Pirus* (voir fig. 14), la fusion fut observée après chauffage à 70°, chez *Salix*, après chauffage à 90°. Les matières fusibles se dissolvent dans le chloroforme bouillant. Les enlève-t-on par cet agent, on peut encore, chez *Pirus*, mettre plus ou moins en évidence des restes de la lamelle subéreuse, sous la forme de minces pellicules. Chez *Salix*, la fusion est encore plus incomplète, car une portion considérable de la lamelle subéreuse n'y participe point.

V. Examen des produits de saponification.

Dans le chapitre précédent, j'ai mentionné que lorsqu'une solution de potasse à 50 % agit à une température de 125° ou 130° sur les restes totalement ou partiellement fondus de la lamelle subéreuse, il en résulte des produits de saponification, tout à fait semblables aux enveloppes membraneuses décrites par M. von Höhnel. Ces produits peuvent aussi être obtenus lorsqu'on omet le chauffage dans le glycérine, lorsque, par conséquent, on fait agir, à la température indiquée, la sotion de potasse à 50 % sur la lamelle subéreuse déjà macérée dans cette solution. Je remarquerai, à ce propos, que M. von Höhnel a donné a des produits analogues le nom d'enveloppes, qu'à son exemple j'ai conservé ce nom, et que maintenant un examen plus attentif a fait voir que les pro-

duits de décomposition obtenus de la manière ci-dessus rapportée doivent réellement, dans beaucoup de cas, être considérés comme des enveloppes à contenu chimiquement distinct. Cela est notamment le cas pour *Quercus*, *Cytisus*, *Ilex*, *Virgilia* et *Betula*. Je commencerai de nouveau par parler des résultats obtenus chez ces cinq plantes. Les figures 9 et 23 montrent l'aspect de quelques-uns des produits de saponification, ou enveloppes, traités par différents réactifs. Ordinairement, l'enveloppe proprement dite, qui forme la portion la plus considérable de la masse, ressemble à un corps irrégulier, limité par des plans polygonaux, tandis que le contenu paraît plus ou moins granuleux (fig. 23). Pour obtenir plus de certitude au sujet de la nature chimique des enveloppes, les coupes épuisées par des lavages à l'eau ont été chauffées avec de l'acide chlorhydrique étendu, dans de petits tubes fermés, au bain marie, à 50°, 60°, 70°, 80°, 90° et 100° C., et parfois encore à des températures intermédiaires. L'acide chlorhydrique opère la séparation de l'acide phellonique, qui suivant M. Kügler [1]) et M. Gilson [2]) fond à 95° ou 96°. La méthode ci-dessus indiquée permet de rechercher si dans les enveloppes il existe, outre le phellonate de potasse, encore quelque autre savon potassique insoluble dans l'eau. En cas de présence de cet autre savon, on peut admettre que l'acide chlorhydrique isole un second acide, qui très probablement occasionne un changement du point de fusion. Dans toutes mes expériences, le contenu granuleux fondit à une température beaucoup plus basse que l'enveloppe proprement dite. Chez *Quercus* (voir fig. 24), le contenu était fondu en petites boules à 65°, tandis que les enveloppes n'avaient pas encore éprouvé de modification à 90°; à 95°, toutefois, elles présentaient déjà des signes manifestes de fusion, et après avoir été exposées à une température de 100° elles étaient complètement fondues et réunies

---

[1]) *l. c.*, p. 228.
[2]) *l. c.*, p. 21.

en grosses boules avec le contenu. Chez *Cytisus* (comp. fig. 9 et 10 et voir l'expl. des fig.), *Ilex*, *Virgilia* et *Betula*, les résultats furent à peu près les mêmes.

Entre 60° et 70° il y eut toujours fusion du contenu ; chez *Cytisus* cela paraissait être déjà tant soit peu le cas à 60°. Après chauffage à 80°, les lamelles et le contenu fondu en boules se laissaient toujours nettement distinguer, mais à 90° les enveloppes avaient parfois été plus ou moins entraînées dans le processus de la fusion. Lorsque les coupes chauffées à 70° ou 80°, qui renferment par conséquent des enveloppes à contenu fondu, sont traitées par la solution d'iodure de potassium ioduré et ensuite par une solution concentrée de chlorure de zinc, ou bien durant quelque temps par l'acide chromique étendu et ensuite par l'iodure de potassium ioduré, les enveloppes prennent une belle couleur violette, tandis que le contenu fondu éprouve toujours une coloration en jaune (voir fig. 9 et 24).

D'après les déterminations de fusibilité ci-dessus rapportées et les réactions microchimiques, on peut admettre que les enveloppes proprement dites consistent entièrement, ou à peu près, en phellonate de potasse, et, après traitement par l'acide chlorhydrique, en acide phellonique ; tandis qu'à mon avis la fusion du contenu entre 60 et 70° doit être attribuée à la présence d'un autre acide, peut-être bien le même dans les cinq cas. Tout comme l'acide phellonique, cet autre acide est dégagé par l'acide chlorhydrique de son sel potassi que, formé parl'action de la potasse sur la lamelle subéreuse. Bien entendu, mes expériences microchimiques ne permettent pas de dire quel est cet acide observé par moi à côté de l'acide phelloniique. Prenant en considération que de l'acide stéarique a été retiré du liège de *Quercus Suber* par M. Kügler[1]), que cet acide fond à 63° et que le bistéarate de potasse est difficilement soluble dans l'eau, je crois qu'à l'avenir on devra, dans l'analyse chimique des tissus subéreux, prêter une attention particulière à cet acide.

---

[1]) *l. c.*, p. 228.

D'une autre manière encore que celle ci-dessus décrite, on peut rechercher si dans la lamelle subéreuse il existe, outre l'acide phellonique, un acide fusible à une température plus basse. Quand, en effet, après macération prolongée dans la solution de potasse, suivie d'un lavage soigneux à l'eau, la lamelle subéreuse est chauffée avec de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique, on peut observer que souvent il y a déjà fusion au-dessous de 70° et que parfois, au-dessous de 100° la lamelle subéreuse fond même déjà en boules, tandis que, chauffés dans l'eau ou dans la glycérine, les restes de la lamelle n'auraient fondu qu'à une température plus élevée. Par macération dans la potasse il se forme déjà à la température ordinaire des savons insolubles dans l'eau, parmi lesquels il y a aussi du phellonate de potasse, ce que je déduis de la façon dont la lamelle subéreuse se comporte vis-à-vis des réactifs iodés après la macération dans la potasse (voir fig. 3) et après le chauffage dans l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique.

Plus haut, j'ai montré que les produits de décomposition formés à chaud par la solution de potasse doivent réellement être considérés, dans beaucoup de cas, comme des enveloppes à contenu chimiquement différent. Chez *Pirus*, toutefois, ce remarquable phénomène ne s'observe pas. Quand le tissu subéreux de cette plante est macéré pendant longtemps dans une solution de potasse à 50 %, puis chauffé avec ce liquide jusqu'à 130° ou 150°, il se forme des boules colorées en jaune, qui, après avoir été lavées à l'eau, laissent des produits de décomposition parfaitement semblables aux enveloppes ci-dessus décrites; mais un contenu, de nature chimique différente, ne peut y être décelé, même à l'aide des réactifs (voir fig. 15). Chauffe-t-on ensuite les coupes avec de l'acide chlorhydrique ou sulfurique étendu, les produits de décomposition forment entre 70° et 80° des boules, qui sont complètement solubles dans l'alcool. Chez ces boules il n'est pas possible, même au moyen des solutions d'iodure de potassium ioduré et

de chlorure de zinc, de provoquer la réaction de l'acide phellonique; par le premier de ces réactifs elles sont colorées en jaune, et après l'addition du second on ne voit pas apparaître de nouvelle couleur (voir fig. 16). Lorsque, toutefois, je traitai les susdites enveloppes par une solution étendu d'iodure de potassium ioduré et ensuite durant quelque temps par une solution concentrée de chlorure de zinc, elles prirent peu à peu une teinte violette, faible à la vérité, mais pourtant bien distincte; après macération dans l'acide chromique étendu, je réussis également à déterminer par l'iodure de potassium ioduré une très légère coloration en violet. Eu égard surtout à la grande sensibilité des réactifs nommés en premier lieu, on peut conclure que chez, *Pirus*, l'acide phellonique ne se trouve qu'en très petite quantité dans la lamelle subéreuse. Je suis porté à croire, d'après ces observations, que dans la lamelle subéreuse du *Pirus* il existe, en quantité assez considérable, une combinaison qui, décomposée par la solution de potasse, fournit un sel potassique insoluble dans l'eau, d'où l'acide chlorhydrique sépare un acide fusible entre 70 et 80°.

Quand on traite par la solution de potasse, de la manière décrite plus haut, le tissu subéreux de *Salix*, il se forme des masses colorées en jaune, qui après avoir été lavées à l'eau ressemblent plus ou moins aux produits de saponification obtenus chez d'autres plantes. Quelquefois on peut y distinguer, à la périphérie, un petit nombre de couches transparentes. Soumises à l'action de l'iodure de potassium ioduré dilué, puis à celle du chlorure de zinc concentré, ces couches prennent au bout de quelque temps une légère teinte violette. Dans le reste de leur étendue, les masses se colorent en jaune; parfois il m'a semblé qu'elles contenaient une matière déjà fusible au-dessous de 100°. Les chauffait-on sous le couvre-objet dans la glycérine, qui exerce une action dissolvante sur beaucoup de produits de saponification, il n'était pas difficile de constater réellement une fusion dans les restes de la lamelle subéreuse. Les coupes étaient-elles chauffées dans l'acide chlor-

hydrique étendu, il y avait, entre 70° et 80°, fusion et confluence en boules, qui se dissolvaient en grande partie dans l'alcool bouillant. Le tissu subéreux de *Salix* paraît, de même que celui de *Pirus*, ne pouvoir fournir que de petites quantités d'acide phellonique, mais contenir une grande proportion d'un acide qui fond entre 70° et 80° et dont le sel potassique est insoluble dans l'eau.

VI. Chauffage avec une dissolution d'hydrate de potasse dans la glycérine.

De ce qui a été dit dans les trois chapitres précédents, il ressort qu'en beaucoup de cas on observe une notable différence dans le traitement de la lamelle subéreuse par l'hydrate de potasse, suivant que le dissolvant employé est l'eau ou l'alcool, phénomène qui doit sans nul doute être attribué, en premier lieu, à la solubilité de quelques-uns des produits de saponification dans l'alcool et à leur insolubilité dans l'eau. J'ai pensé qu'il y aurait quelque intérêt à rechercher aussi comment la lamelle subéreuse se comporte vis-à-vis d'une dissolution d'hydrate de potasse dans la glycérine, à l'effet, principalement, d'étudier la solubilité des produits de saponification dans la glycérine et de déterminer l'influence que cette matière pouvait avoir dans plusieurs de mes expériences. Le réactif employé était une dissolution à 10 %. Comme je supposais qu'un pareil liquide, à cause de sa consistance, n'agirait que très lentement à la température ordinaire, son action fut toujours appuyée par la chaleur. Tantôt on chauffait sous le couvre-objet, tantôt à 200° dans de petits tubes scellés. L'expérience a conduit aux résultats suivants.

Chez *Quercus*, *Ilex* et *Virgilia*, on obtient promptement, par chauffage sous le couvre-objet, la saponification et la dissolution

complètes de la lamelle subéreuse. Au moyen du chlorate de potasse et de l'acide nitrique, et aussi, — après avoir éloigné la matière ligneuse par l'acide chromique étendu, — à l'aide de la solution d'iodure de potassium ioduré ou de chlorure de zinc iodé, je me suis assuré que toute la subérine est dissoute.

Chez *Cytisus*, moyennant chauffage prolongé sous le couvre-objet, la lamelle subéreuse est aussi dissoute en entier, après avoir pris d'abord une couleur jaune intense. L'application de la chaleur ne dure-t-elle que peu de temps, on peut, après avoir lavé les coupes à l'eau, observer encore des restes de la lamelle subéreuse, et cela exclusivement ou principalement dans les couches cellulaires les plus internes. L'iode et le chlorure de zinc iodé colorent ces restes en jaune. En cas de chauffage très court, ils se présentent sous la forme de petites boules, et après un chauffage plus prolongé ils ressemblent à des produits de saponification (voir fig. 12 *z*). Si dans ce dernier cas on les chauffe sous le couvre-objet avec de l'acide sulfurique étendu, ils fondent de nouveau en boules, qui sont solubles dans l'alcool bouillant. Chez *Cytisus*, les couches cellulaires internes du tissu subéreux paraissent donc se distinguer des couches externes par la présence d'une matière fusible, dont la décomposition fournit un sel potassique insoluble dans l'eau et difficilement soluble dans la glycérine, duquel sel on peut isoler un acide à point de fusion situé au-dessous de 100°. L'existence, dans les couches cellulaires internes, de ce corps encore inconnu est peut-être en rapport avec quelques phénomènes non expliqués jusqu'ici, tels que, par exemple, les différences observées, entre les couches cellulaires internes et externes, quant à la manière dont la lamelle subéreuse se comporte vis-à-vis de certains réactifs et lors du chauffage dans la glycérine.

Chez *Betula*, j'ai pu, à l'aide d'une solution glycérinique de potasse à 10 %, extraire de la lamelle subéreuse une matière dont la présence ne s'était pas encore trahie lors de l'application d'autres méthodes d'étude. Durant le chauffage sous le

couvre-objet, il se forma une quantité de grosses boules (fig. 19 *v*), qui progressivement devenaient bien un peu plus petites et paraissaient subir une modification, mais dont la dissolution complète n'était guère possible. Ce n'est qu'en chauffant à 200° dans un tube scellé, que je réussis, avec le liquide en question, à enlever la lamelle subéreuse à un point suffisant pour que les divers réactifs n'en décelassent plus que de faibles traces. Par leur grosseur et leur nombre, les boules en question se prêtaient à une étude plus précise. Leur point de fusion est inférieur à 80°, car déjà au-dessous de cette température elles commencent à se former. Elles sont insolubles dans l'alcool, l'éther et le chloroforme bouillants. Le chlorure de zinc iodé les colore en jaune ; de même l'iodure de potassium ioduré, tant directement, qu'après macération dans l'acide chromique concentré. Par le chlorate de potasse et l'acide nitrique, à chaud, elles sont bien attaquées, mais ne fournissent pas d'acide cérinique, vu qu'on ne peut obtenir de solution par la potasse étendue. Après avoir été chauffées à 150° avec une solution aqueuse de potasse à 50 %, elles ont subi une modification : vues au microscope, elles ressemblent alors à des anneaux de dimensions très diverses (fig. 20 *z p*), elles sont faciles à enlever par l'alcool bouillant et même par l'alcool froid. Chauffées, dans cet état annulaire, avec l'acide surfurique étendu, elles sont de nouveau modifiées et reprennent l'aspect normal de boules. La solubilité dans l'alcool, toutefois, reste conservée. Il me paraît que, chez *Betula*, la lamelle subéreuse se distingue par la possession d'une matière fusible au dessous de 80°, qui fournit par décomposition un sel potassique que l'alcool, contrairement à l'eau et à la glycérine, dissout aisément, et qui est décomposé par les acides minéraux étendus.

Les cinq plantes dont il vient d'être parlé sont de celles qui possèdent une lamelle subéreuse donnant par saponification beaucoup de phellonate de potasse. Ce sel étant facilement soluble dans la glycérine, il échappe à l'observation quand on traite la lamelle subéreuse par le réactif avec lequel nous avons

fait connaissance dans ce chapitre. Chez *Pirus*, j'ai observé, en chauffant sous le couvre-objet, une coloration en jaune et une dissolution partielle de la lamelle subéreuse, avec formation de petites boules qui, le chauffage continuant, prennent de plus en plus l'aspect de produits de saponification. Fait-on bouillir avec de l'acide sulfurique étendu les produits de saponification obtenus, il se sépare de petites boules qui, par opposition à celles d'où les produits de saponification sont provenus, se dissolvent dans l'alcool bouillant. Lorsque la température de chauffage est portée à 200°, il y a décomposition et dissolution complètes de la lamelle subéreuse. C'est ce dont je me suis assuré à l'aide de différents réactifs. De même qu'en d'autres cas, nous devons admettre que les susdits produits de saponification dérivent de une ou plusieurs graisses ou de matières analogues et pareillement fusibles, et que l'acide, ou le mélange d'acides, retiré de ces matières fond au-dessous de 100°.

Chez *Salix* j'ai de nouveau trouvé, tout comme par l'application d'autres méthodes, le plus grand écart quant aux résultats. La lamelle subéreuse de cette plante offrit à l'action du réactif, déjà itérativement mentionné, plus de résistance que toutes les autres; par chauffage à 200°, toutefois, il y eut désorganisation complète, et il se forma de grosses masses qui, examinées dans l'eau, rappelaient les enveloppes connues (comp. fig. 26); parfois, celles-ci montraient une structure en couches et tenaient incluses des boules opaques. Dans l'alcool bouillant elles se dissolvent, en laissant des masses bulleuses ou les boules incluses. Traitées par l'acide chlorhydrique étendu, puis chauffées, elles fondent entre 70° et 80°. Les boules et les masses bulleuses peuvent être dissoutes par le chloroforme bouillant; les coupes étant ensuite traitées par la solution de chlorure de zinc iodé, on voit que de tout le tissu subéreux il ne reste plus que des parois cellulosiques, qui se sont colorées en bleu. Ainsi que M. von Höhnel [1]) et moi [2]) l'avons déjà men-

[1]) *l. c.*, p. 566.
[2]) *l. c.*, p. 293.

tionné antérieurement, on ne parvient pas, chez *Salix*, à séparer en direction radiale, par l'acide chromique, les cellules subéreuses (voir fig. 25); nous pouvons donc supposer, avec M. von Höhnel, qu'il se produit, dans ce cas, une subérification ou cuticularisation de parties pariétales formées de cellulose, phénomène qui se présente aussi dans les couches cuticularisées de l'épiderme. [3]) Les résultats obtenus chez *Salix* s'accordent avec l'hypothèse, déjà émise, qu'on peut retirer de la lamelle subéreuse de grandes quantités d'un acide dont le point de fusion se trouve entre 70 et 80°. En outre, la lamelle subéreuse se distingue, dans ce cas, par la présence d'un corps qui, de même que beaucoup d'autres constituants, est fusible et soluble dans le chloroforme, mais qui n'est pas décomposé, ou tout au plus l'est difficilement, par la potasse, employée de n'importe quelle manière.

VII. Réactions de l'acide phellonique.

Quand on fait agir sur des enveloppes composées de phellonate de potasse une dissolution de chlorure de zinc iodé, ou bien une dissolution étendue d'iodure de potassium ioduré puis une dissolution concentrée de chlorure de zinc, elles prennent une belle couleur violette; il en est de même des boules qui ont été obtenues de pareilles enveloppes par chauffage avec des acides étendus et qui contiennent par conséquent une quantité considérable d'acide phellonique (voir fig. 9, 10, 23 et 24, ainsi que l'expl. des fig.). Si les unes et les autres sont ensuite traitées par l'eau, la couleur violette disparaît. Elle peut être rappelée de la manière susdite, mais non par la simple addition d'iodure de potassium ioduré. Les enveloppes et boules colorées en violet sont-elles chauffées sous le couvre-

---

[3]) *Sur la paroi des cell. subér.*, p. 27 et suiv.

objet, ces dernières fondent, en même temps qu'enveloppes et boules perdent leur couleur; mais celle-ci reparaît, tout aussi belle, lors du refroidissement. Outre le chlorure de zinc, il y a encore d'autres substances que peuvent être employées pour produire, en réunion avec l'iode, la coloration violette de l'acide phellonique et du phellonate de potasse; telles sont, notamment, l'acide sulfurique concentré ou légèrement étendu et l'acide chlorhydrique concentré. Quand les boules contenant de l'acide phellonique sont chauffées exclusivement avec une dissolution étendue d'iodure de potassium ioduré, elles acquièrent également, par refroidissement, une couleur violette. Si on les traite ensuite par l'eau bouillante, on ne parvient plus à les colorer de nouveau au moyen de la dissolution d'iodure de potassium ioduré, à moins de les chauffer avec celle-ci. Comme les boules, indépendamment de l'acide phellonique, contiennent encore un ou plusieurs acides que l'iode colore en jaune ou en brun, il peut arriver, quand l'iodure de potassium ioduré est employé en solution un peu concentrée, qu'au lieu d'une couleur violette on obtienne une coloration en pourpre, en brun ou même en noir. A l'état liquide, les boules sont colorées par l'iode en violet clair, tandis que, solidifiées, elles sont d'abord incolores. Ce phénomène, toutefois, ne doit pas être considéré comme particulier à l'acide phellonique, mais comme dû à la propriété de l'iode de se dissoudre avec une couleur violette dans beaucoup de liquides.

Les enveloppes et les boules en question prennent aussi une belle teinte violette lorsqu'on les traite pendant quelque temps par l'acide chromique concentré ou légèrement étendu, qu'ensuite on les lave à l'eau et qu'on ajoute une solution d'iodure de potassium ioduré. Cette réaction se distingue, sous plus d'un rapport, de celle qui est produite par la dissolution de chlorure de zinc iodé. En premier lieu, il me semble que la couleur violette n'est pas exactement la même dans les deux cas. Ensuite, l'acide chromique exerce, déjà à la température ordinaire, une action plus énergiqne, ce qui ressort de la

rapide transformation de l'acide phellonique en une substance non fusible. Quand l'action de l'acide chromique se prolonge beaucoup, les produits en question perdent la propriété d'être colorés en violet par les réactifs iodés. Si les enveloppes et boules colorées en violet au moyen de l'acide chromique et de l'iode sont lavées à l'eau, elles restent susceptibles d'être de nouveau colorées par la dissolution d'iodure de potassium ioduré, ce qui n'est pas le cas pour celles qui ont été colorées par le chlorure de zinc iodé. Ajoute-t-on de la potasse en solution étendue, on ne réussit plus, même après avoir enlevé celle-ci avec soin, à faire reparaître la couleur violette par la dissolution d'iodure de potassium ioduré; mais un traitement par l'acide chlorhydrique ou sulfurique étendu restitue la propriété de se colorer en violet.

Chez la matière dont la saponification fournit le phellonate de potasse on peut également provoquer de différentes manières la coloration en violet (voir fig. 8 et 21), bien que cela présente souvent plus de difficultés que pour l'acide phellonique et le phellonate de potasse.

VIII. Récapitulation des résultats.

Ainsi qu'il a déjà été dit dans l'aperçu historique, les botanistes sont partagés, en ce qui concerne la composition de la lamelle subéreuse, entre deux manières de voir principales. Suivant l'opinion la plus ancienne, dont M. von Höhnel doit être regardé comme le promoteur, la lamelle subéreuse, en outre de la subérine, son élément caractéristique, contient aussi de la cellulose. Cette dernière matière est considérée comme le point de départ de la formation de la lamelle subéreuse; elle constituerait ce qu'on appelle une base cellulosique, dans lequelle la subérine a eu l'occasion de se fixer, d'où est résultée la subérification de la paroi cellulaire. Il y a un peu plus de

trois ans, alors que ces vues étaient généralement admises, parut un mémoire rendant compte de mes premières recherches sur la lamelle subéreuse. Je n'hésitai pas à rompre avec la théorie de M. von Höhnel, comme le prouve la première conclusion que je tirais de mon travail: „La lamelle subéreuse ne contient pas de cellulose" [1]). Cette nouvelle manière de voir a été défendue par M. Gilson, dans son mémoire déjà cité: *La subérine et les cellules du liège.* Non seulement cet auteur trouva confirmée mon assertion, — à savoir, que la coloration en violet éprouvée sous l'action des réactifs iodés par la lamelle subéreuse ou ses restes, après traitement préalable par la potasse ou l'acide chromique, ne peut être due à la présence de cellulose, — mais il réussit aussi à découvrir dans l'acide phellonique la cause de ce remarquable phénomène et à fournir ainsi une nouvelle preuve de la fausseté de la théorie développée par M. von Höhnel. En ce qui concerne les „enveloppes" que M. von Höhnel a obtenues de la lamelle subéreuse à l'aide d'une dissolution bouillante de potasse, et qu'il a décrites comme lamelles cellulosiques, j'ai maintenant pu montrer qu'elles ne sont autre chose que des produits de saponification de la lamelle subéreuse et qu'elles consistent principalement en phellonate de potasse. De trois manières, en outre, nous pouvons donner la preuve directe qu'il ne saurait être question d'une „base cellulosique" de la lamelle subéreuse. Ces méthodes ont toutes les trois pour objet d'enlever la subérine aux coupes, sans que des changements notables puissent en résulter pour les parois cellulosiques et pour la prétendue base cellulosique de la lamelle subéreuse. Une de ces méthodes a déjà été décrite dans mon premier mémoire sur la paroi des cellules subéreuses [2]); les deux autres ont été exposées dans le présent travail. La première consiste à décomposer la lamelle subéreuse en chauffant les coupes

---

[1]) *l. c.*, p. 294.

[2]) *l. c.*, p. 266 et suiv.

dans la glycérine à une température de 225° à 300°, puis à extraire avec ménagement les produits de décomposition, au moyen de l'acide chromique très étendu. Les deux autres méthodes reposent sur un processus de saponification et de dissolution de la lamelle subéreuse; dans l'un des cas cette action est obtenue par macération dans une solution alcoolique de potasse, à 10 %, dans l'autre par chauffage avec une dissolution glycérinique d'hydrate de potasse à 10 %. De quelque manière qu'on procède, on parvient dans la plupart des cas à enlever la lamelle subéreuse en totalité ou en majeure partie, sans qu'il reste la moindre trace d'une base cellulosique.

En ce qui concerne la coloration en violet de la lamelle subéreuse, j'ai obtenu la confirmation des résultats de M. Gilson. Qu'on la produise à l'aide de la solution de potasse et de la solution de chlorure de zinc iodé, ou au moyen de l'acide chromique et de la solution de chlorure de zinc iodé ou d'iodure de potassium ioduré, toujours la présence de l'acide phellonique, libre ou engagé dans l'une ou l'autre combinaison, doit en être regardée comme la cause. Entre autres dans les enveloppes, lorsqu'elles consistent principalement en phellonate de potasse, la coloration violette est extrêmement belle. D'après différentes observations, j'admets que la coloration prise par l'acide phellonique et son sel potassique, sous l'action du chlorure de zinc iodé, est d'une autre nature que celle qui est due, après macération dans l'acide chromique, à l'action de l'iodure de potassium ioduré. Cette dernière réaction est donnée aussi par la lamelle subéreuse et par la matière fusible qui, lors de la saponification, fournit le phellonate de potasse.

Si les avis sont partagés quant au contenu cellulosique de la lamelle subéreuse, la divergence d'opinion n'est pas moindre au sujet de l'élément caractéristique de la paroi des cellules subéreuses, la subérine. Tandis que M. von Höhnel [1]) ne voit dans la subérine qu'une substance pariétale déterminée,

---

[1]) *l.c.*, p. 582.

se distinguant par des propriétés particulières, je regarde la subérine comme une combinaison de plusieurs matières, ainsi qu'il résulte de la proposition suivante, énoncée dans mon mémoire antérieur [1]: „Différentes combinaisons chimiques, très analogues aux matières grasses, constituent l'élément essentiel de la lamelle subéreuse. Elles sont comprises sous la dénomination commune de subérine". M. Kügler [2]), en raison des observations qu'il a faites sur le *Quercus Suber*, considère la subérine comme une graisse, au sens précis du mot. Cette assimilation a été repoussée avec force par M. Gilson [3]). „Contrairement", dit-il, „à l'opinion de divers auteurs, on ne peut considérer la subérine comme une graisse". Les arguments produits à l'appui de cette assertion sont que la subérine est insoluble dans les dissolvants des graisses, et qu'elle n'est que peu ou point fusible, la lamelle subéreuse pouvant être chauffée jusqu'à 290° sans qu'il y ait apparence de fusion, tandis que les graisses fondent à des températures relativement basses. Finalement, il montre l'impossibilité d'expliquer ces phénomènes en admettant que dans la lamelle subéreuse les molécules de graisse soient enveloppées par de la cellulose.

Deux nouvelles méthodes d'étude m'ont mis en état de contrôler plus rigoureusement la thèse de M. Gilson, de résoudre la question concernant la fusibilité et la solubilité de la subérine, et d'expliquer les phénomènes, en rapport avec cette question, qui ont excité à un si haut degré l'intérêt et l'étonnement d'observateurs tels que M. Kügler, M. Gilson et M. Flückiger [4]), et qui ont conduit à émettre des hypothèses si contradictoires. La première de ces méthodes consistait à faire macérer la lamelle subéreuse plus ou moins longtemps dans une dissolution de potasse à 50 %, puis à la

---

[1]) *l.c.*, p. 295.

[2]) D'après Gilson, *l.c.* p. 13.

[3]) *l.c.*, p. 44 et 45.

[4]) *Ueber das Suberin u. d. Zellen d. Kork.*, dans *Arch. d. Pharm.*, T. 228, 12° fasc., p. 690 et suiv.

chauffer à 130° dans la glycérine; la seconde, à chauffer la lamelle dans une dissolution de 10 % d'hydrate de potasse dans la glycérine. Par l'application de ces deux méthodes je suis parvenu à séparer quelques-uns des éléments de la lamelle subéreuse, de sorte que je n'en étais plus réduit au seul examen des produits de saponification. Il a été ainsi reconnu qu'il existe dans la lamelle subéreuse différentes matières fusibles, dont la plupart fondent déjà au-dessous de 100°, tandis qu'une possède un point de fusion plus élevé. En outre, je suis arrivé au résultat que, chez des plantes différentes, ce ne sont pas toujours les mêmes éléments qui existent en quantité prédominante dans la lamelle subéreuse, mais que chez quelques-unes il peut se trouver des matières qui manquent ailleurs, tandis que d'autres, au contraire, font défaut ou deviennent subordonnées. La matière fusible au-dessus de 100° a été reconnue abondante chez *Quercus Suber*, *Cytisus Laburnum*, *Ilex aquifolium*, *Virgilia lutea* et *Betula alba*, mais jamais elle n'était l'unique matière fusible contenue dans la lamelle subéreuse. Chez *Pirus Malus* et *Salix caprea*, j'ai trouvé des matières fondant au-dessous de 100°. La plupart de ces matières étaient solubles dans le chloroforme, au moins à chaud; la lamelle subéreuse de *Betula*, au contraire, se distingue par la possession d'une matière qui fond au-dessous de 100° et ne se dissout pas dans le chloroforme. La séparation des matières ci-dessus mentionnées demande toujours, en premier lieu, l'éloignement d'un élément non fusible de la lamelle subéreuse, élément dont la présence est cause que, même en chauffant jusqu'à 300°, on n'observe généralement aucune trace de fusion dans la lamelle. A cette règle, toutefois, l'*Ilex aquifolium* fait exception. Lorsque l'élément qui empêche la fusion a été, totalement ou partiellement, décomposé et dissous par la potasse à 50 %, les éléments fusibles trouvent déjà à une température relativement basse l'occasion de se réunir, et l'examen fait voir que la lamelle subéreuse est fondue entièrement ou en partie. Par ce qui précède, il

me paraît que la question de la fusibilité et de la solubilité de la lamelle subéreuse est provisoirement assez bien résolue et que divers phénomènes, en connexion avec elle, sont expliqués d'une façon naturelle.

Les divers éléments de la subérine sont généralement tous décomposés par l'hydrate de potasse. La décomposition n'est pas toujours également facile et rapide, ce qui dépend aussi, en grande partie, de la manière dont on fait agir l'hydrate de potasse, à savoir, dissous dans l'eau, dans l'alcool ou dans la glycérine. Ainsi, l'élément non fusible, qui fournit des produits de décomposition solubles dans l'eau, est déjà facilement décomposé à la température ordinaire par une dissolution potassique aqueuse. Plusieurs matières sont bien décomposées par la dissolution aqueuse à chaud, mais ne le sont que lentement ou à un faible degré à la température ordinaire, tandis qu'une dissolution alcoolique les décompose déjà rapidement sans le secours de la chaleur; c'est ce qui se présente pour quelques matières fusibles formant des savons insolubles dans l'eau, mais solubles dans l'alcool. Les produits de décomposition qui ne se dissolvent pas dans l'eau, et quelques-uns de ceux qui ne sont que peu ou point solubles dans la glycérine, ont pu être examinés de plus près. A l'aide de l'acide chlorhydrique ou sulfurique étendu j'ai réussi à en isoler divers acides, et en premier lieu l'acide phellonique, aujourd'hui bien connu, grâce aux recherches de M. Kügler et de M. Gilson. J'ai retiré cet acide du produit de saponification que m'avait donné la matière fusible au-dessus de 100° qui existe dans la lamelle subéreuse. Pour le point de fusion de l'acide en question, j'ai trouvé dans mon analyse microchimique environ 95°, ce qui concorde avec les résultats obtenus par MM. Kügler et Gilson avec l'acide extrait du liège à bouchons. J'ai rencontré l'acide non seulement chez *Quercus Suber*, mais aussi chez *Cytisus Laburnum*, *Virgilia lutea*, *Ilex aquifolium*, *Betula alba*, *Pirus Malus* et *Salix caprea*, par conséquent chez toutes les plantes

sur lesquelles ont porté mes recherches; chez les deux dernières, toutefois, il n'était qu'en quantité très faible. Dans les cas ou l'acide phellonique se montrait très abondant, je parvins toujours à isoler, d'un produit de décomposition insoluble dans l'eau, un second acide, dont le point de fusion doit se trouver entre 60 et 70°. Ce résultat me paraît avoir quelque intérêt, M. Kügler [1]) ayant extrait du liège à bouchons de l'acide stéarique, qui fournit un sel potassique peu soluble dans l'eau. M. Gilson, au contraire, n'a pas trouvé ce dernier acide dans son analyse du liège de *Quercus Suber*. Chez *Pirus Malus*, il m'a été possible de retirer, d'un produit de saponification insoluble dans l'eau, un acide dont le point de fusion doit tomber entre 70 et 80°. Chez *Salix caprea*, je me suis assuré de l'existence d'un autre acide, pareillement fusible de 70 à 80°, et dont le sel potassique est insoluble dans la glycérine. Dans quelques autres cas encore, des acides peuvent être isolés de produits de saponification peu solubles dans la glycérine; par exemple, chez *Cytisus*, dans les couches subéreuses internes, et chez *Betula*.

Suivant M. Gilson [2]), l'acide phellonique et l'acide subérinique jouent, chez *Quercus Suber* et *Ulmus suberosa*, un rôle prépondérant dans la formation de la subérine. Le second de ces acides n'a pu être isolé par moi de la lamelle subéreuse, son sel potassique étant très soluble dans l'eau. Je suis porté à croire que chez *Quercus Suber*, et peut-être aussi dans beaucoup d'autres cas, il est fourni par l'élément non fusible de la lamelle subéreuse. Outre les deux acides qui viennent d'être désignés, M. Gilson en a encore trouvé chez *Quercus* un troisième, savoir l'acide phloionique, qui toutefois est de moindre importance. Les divers acides qui entrent dans la composition de la subérine sont compris par M. Gilson sous le nom commun d'acides subérogéniques.

---

[1]) *l. c.*, p. 228.
[2]) *l. c.*, p. 34.

Des donneés rapporteés plus haut, il résulte que cette catégorie d'acides devra encore subir une notable extension.

M. Gilson [1]) considère la subérine comme une combinaison de différents corps chimiques, ce qui est conforme à ma manière de voir antérieure et présente, mais en contradiction avec l'opinion d'autres auteurs. Contrairement à M Kügler, il tient la subérine non pour une graisse, mais plutôt pour un mélange d'éthers composés, peu fusibles et insolubles dans l'alcool, l'éther et le chloroforme, ou bien pour un produit formé par combinaison, condensation ou polymérisation des acides subérogéniques ou de leurs dérivés. Quoi qu'il en soit, — ainsi conclut M. Gilson, — que la lamelle subéreuse contienne ou non de la cellulose, que les acides subérogéniques existent à l'état d'éthers composés ou sous quelque autre forme, nous ne pouvons accorder que ce soit sous une forme soluble dans les dissolvants carbonés, ni que la subérine soit une graisse au sens exact du mot. — Pour moi, au contraire, je regarde comme démontré que des matières fusibles et solubles dans le chloroforme jouent un rôle important dans la composition des différentes lamelles subéreuses, et que ces matières peuvent être saponifiées et fournir des acides. Ayant égard, en outre, au fait que de la glycérine peut être extraite du liège de *Quercus Suber*, j'incline à considérer la subérine, dans ses diverses modifications, comme un produit formé de graisses ou de matières analogues, d'éthers glycéryliques ou d'autres éthers composés, et d'une ou plusieurs matières non fusibles, insolubles dans le chloroforme, qui peuvent, de même que celles nommées en premier lieu, être décomposées par une solution de potasse, et cela d'une manière plus ou moins semblable.

Après avoir traité de tout ce qui a rapport à la constitution chimique de la lamelle subéreuse, je dois encore montrer quelle est la signification de ces recherches pour la connais-

---

[1]) *l. c.*, p. 46.

sance de la structure organique de cette lamelle. Ainsi que je l'ai déjà mentionné dans mon mémoire antérieur, M. Wiesner [1]) est parvenu, à l'aide de réactifs énergiques, à diviser la paroi cellulaire de différents tissus, parmi lesquels se trouve aussi le tissu subéreux de *Quercus Suber*, en corpuscules ronds, qu'il a nommés dermatosomes. Pour réaliser une pareille division chez la lamelle subéreuse, le mieux est de laisser agir sur elle pendant longtemps, à la température ordinaire, une solution de potasse. Dans certains cas, on réussit, en comprimant doucement sous le couvre-objet la lamelle subéreuse traitée de cette manière, à la diviser complètement en corpuscules arrondis; dans d'autres cas, il est moins facile d'obtenir ainsi une désagrégation complète. D'ordinaire, on observe qu'en direction tangentielle le lien est rompu plus promptement qu'en directon radiale, d'où il résulte que généralement une structure en couches devient nettement perceptible dans la lamelle subéreuse. Dans mon premier mémoire [2]), j'ai déjà fait voir que les corpuscules en lesquels se laisse résoudre la lamelle subéreuse diffèrent beaucoup, chimiquement, de ceux qu'on peut obtenir d'autres parois cellulaires: ils sont, en effet, formés de subérine, jamais de cellulose; mais leur propriété la plus intéressante, à savoir qu'ils sont fusibles, n'a été mise au jour que par les présentes recherches. Une des plantes qui se prêtent le mieux à leur étude est le *Cytisus Laburnum;* chez elle, comme je l'ai déjà mentionné antérieurement, la désagrégation réussit après 24 heures de macération. Après chauffage dans la glycérine à différentes températures, on peut constater que les corpuscules se sont peu à peu réunis en globules et finalement en grosses boules, dont nous avons précédemment recherché la composition. Du fait que la lamelle subéreuse inaltérée n'offre généralement, même quand on la chauffe jusqu'à décomposition, aucune trace de

---

[1]) *l. c.*

[2]) *l. c.* p. 284 et 285.

fusion, on peut conclure que les dermatosomes sont exactement enveloppés par l'élément infusible de la lamelle subéreuse, élément facile à dissoudre et à enlever au moyen de la solution de potasse.

Comme on le voit, l'idée que je me fais de la structure organique de la lamelle subéreuse, idée entièrement déduite de l'observation, diffère assez notablement de la représentation que M. Wiesner[1]) a donné pour l'organisation de la paroi cellulaire en général, et qu'évidemment il juge applicable aussi à la lamelle subéreuse. Chez M. Wiesner, les dermatosomes forment le point de départ de sa théorie de l'organisation et de la croissance de la paroi cellulaire. A mon avis, cet auteur s'est exagéré l'importance des corpuscules qu'il avait isolés de la paroi cellulaire à l'aide de réactifs très énergiques, et par là il a perdu de vue la présence possible, entre les dermatosomes, d'autres matières pariétales. Il essaie bien d'expliquer la liaison mutuelle de ces corpuscules par l'existence de minces cordons protoplasmiques, mais c'est en vain qu'on cherche la mention d'un cas où il les aurait observés entre les dermatosomes, et encore moins peut-il être question de la preuve que ces cordons protoplasmiques établissent réellement la connexion. A la vérité, il donne une figure dans laquelle est indiquée, dans tous ses détails, la manière dont on doit se représenter les cordons connectifs; mais c'est une figure purement schématique, et non une image fondée sur l'observation de la nature. En ce qui regarde la lamelle subéreuse, je tiens pour démontré que les corpuscules décrits par M. Wiesner sous le nom de dermatosomes n'y sont pas unis entre eux par du protoplasma, mais par une tout autre matière et d'une tout autre façon que M. Wiesner ne se l'est représenté. Que ce dernier élément aurait pour la paroi cellulaire moins d'importance que les corpuscules fusi-

---

[1]) *l.c.*, p. 49 et suiv.

bles, c'est une opinion en faveur de laquelle il n'y a pas un seul argument à invoquer.

Pour ce qui concerne la subérine, il y a lieu de se féliciter que des chimistes en ont fait dans les derniers temps une étude approfondie, en tenant compte des résultats auxquels sont arrivés les botanistes. Aujourd'hui encore, c'est par de nouvelles recherches, se rattachant à celles de MM. Kügler et Gilson et poursuivies dans la voie où sont entrés ces deux expérimentateurs, qu'on pourra, a mon avis, le mieux contribuer à étendre notre connaissance de la subérine et de la lamelle subéreuse. On trouvera ainsi, sans nul doute, que le nombre des acides subérogéniques doit recevoir un notable accroissement; probablement on réussira aussi, après macération dans la potasse, à extraire du tissu subéreux, au moyen du chloroforme, quelques éléments non altérés, dont l'étude ultérieure fournira un précieux contrôle des résultats obtenus par la voie microchimique.

Explication des Figures.

Toutes les figures sont dessinées à un grossissement d'au moins 1000 : 1.
Voici la signification des lettres:

c paroi cellulosique,
s lamelle subéreuse,
m lamelle moyenne,
v boules formées de graisse,
z boules formées de un ou plusieurs acides,
h enveloppes,
i contenu des enveloppes,
zp produits de saponification.

Il faut remarquer que les boules figurées, originairement formées de graisse ou d'acides, et de même les produits de saponification, avaient subi des changements chimiques par l'action des réactifs.

PLANCHE IV.

Cytisus Laburnum.

Fig. 1. Cellules subéreuses colorées en jaune par l'iode;

" 2. couches cellulaires externes du tissu subéreux, après chauffage prolongé dans la glycérine à 300° au moins;

" 3. cellules subéreuses après macération dans une solution de potasse à 50 °/₀ et traitement par une solution de chlorure de zinc iodé;

" 4. après traitement par l'acide chromique concentré et addition d'une solution d'iodure de potassium ioduré ou de chlorure de zinc iodé;

" 5. après macération dans une solution alcoolique de potasse à 10 °/₀ et coloration par l'iodure de potassium ioduré; la paroi cellulosique lignifiée (*c*) est indiquée dans cette figure par une ligne jaune, mais dans la plupart des autres figures par une ligne bleue, vu que cette paroi, après avoir été traitée de l'une ou l'autre manière par l'hydrate de potasse, donne ordinairement, avec le chlorure de zinc iodé, la réaction de la cellulose; après traitement par l'acide chromique étendu, cette réaction est donnée par la paroi cellulosique et par la lamelle moyenne.

" 6. Cellules subéreuses après chauffage prolongé dans la glycérine à 225° au moins et traitement par l'acide chromique étendu et par le chlorure de zinc iodé.

" 7. après macération prolongée dans la solution de potasse à 50°/₀, chauffage à 110° dans la glycérine, traitement par l'acide chromique étendu et par le chlorure de zinc iodé; les boules de graisse (*v*) modifiées par l'acide chromique présentent déjà à un faible degré la réaction de l'acide phellonique;

" 8. les boules obtenues par chauffage à 110° dans la glycérine (voir ci-dessus fig. 7), après macération dans l'acide chromique concentré et addition d'iodure de potassium ioduré;

" 9. après macération et chauffage à 130° dans la solution de potasse à 50°/₀, chauffage à 70° dans l'acide chlorhydrique étendu et traitement par le chlorure de zinc ioduré;

" 10. après macération et chauffage à 130° dans la solution de potasse à 50°/₀, décomposition des produits de saponification par ébullition avec l'acide chlorhydrique étendu et traitement par le chlorure de zinc iodé.

" 11. Couches cellulaires internes, après chauffage dans une solution glycérinique de 10°/₀ d'hydrate de potasse et addition de chlorure de zinc iodé;

" 12. après chauffage dans une solution glycérinique de 10°/₀ d'hydrate de potasse, ébullition avec l'acide sulfurique étendu et traitement par le chlorure de zinc iodé.

Remarque concernant la Planche IV.

Beaucoup des figures reproduites peuvent aussi être obtenues d'une autre manière qu'il n'a été indiqué ci-dessus, par exemple,

Fig. 5. en chauffant les couches cellulaires externes avec une solution glycérinique d'hydrate de potasse à 10°/₀ et ajoutant de l'iodure de potassium ioduré;

" 6. en enlevant la lamelle subéreuse par une solution alcoolique de potasse (voir fig. 5) ou une solution glycérinique d'hydrate de potasse, les boules de graisse par le chloroforme (fig. 7), les enveloppes ou les boules formées de un ou plusieurs acides (fig. 10 et 12) par l'alcool, puis faisant macérer le tissu dans l'acide chromique étendu et le traitant par le chlorure de zinc iodé.

PLANCHE V.

Pirus Malus.

" 13. Cellules subéreuses, après chauffage prolongé dans la glycérine à 235—240° et traitement par l'acide chromique étendu et le chlorure de zinc iodé;

" 14. après macération dans une solution de potasse à 50°/₀, chauffage dans la glycérine à 100° et traitement par l'acide chromique étendu et le chlorure de zinc iodé;

" 15. après macération et chauffage à 150° dans la solution de potasse à 50°/₀, traitement par l'acide chromique étendu et le chlorure de zinc iodé.

" 16. après macération et chauffage à 150° dans la solution de potasse à 50 °/₀, chauffage à 80° dans l'acide chlorhydrique étendu et traitement par l'acide chromique étendu et le chlorure de zinc iodé.

Betula alba.

" 17. Cellules subéreuses, après chauffage prolongé dans la glycérine à 250° et traitement par l'acide chromique étendu et le chlorure de zinc iodé;

" 18. après chauffage prolongé dans la glycérine à 275° et traitement par l'acide chromique étendu et le chlorure de zinc iodé.

Une figure analogue à celle qui est reproduite ici s'obtient après chauffage prolongé dans la glycérine à 250°, macération dans l'acide chromique étendu, dissolution de la lamelle subéreuse dans la solution potassique étendue et traitement par le chlorure de zinc iodé; pareillement, après macération dans la solution alcoolique de potasse à 10 °/₀ et traitement par l'acide chromique étendu et le chlorure de zinc iodé.

Fig. 19. Cellules subéreuses, après chauffage avec une solution glycérinique d'hydrate de potasse à 10 °/₀ et traitement par l'acide chromique étendu et le chlorure de zinc iodé;

" 20. après chauffage avec une solution glycérinique d'hydrate de potasse à 10 °/₀, chauffage à 150° avec une solution aqueuse de potasse à 50 °/₀ et traitement par l'acide chromique étendu et le chlorure de zinc iodé;

" 21. après macération dans une solution de potasse, chauffage à 130° dans la glycérine et traitement par l'acide chromique concentré et l'iodure de potassium ioduré.

Ilex aquifolium.

" 22. Cellules subéreuses, après chauffage à 260° dans la glycérine et traitement par l'acide chromique étendu et le chlorure de zinc iodé. La lamelle subéreuse (*s*) fondue en boules et amas.

Quercus Suber.

" 23. Enveloppes à contenu granuleux, colorées en violet par le chlorure de zinc iodé ou à l'aide de l'acide chromique et de l'iodure de potassium ioduré;

" 24. enveloppes à contenu fondu entre 60 et 65°, colorées en violet par le chlorure de zinc iodé ou à l'aide de l'acide chromique et de l'iodure de potassium ioduré.

Salix caprea.

" 25. Couche de cellules subéreuses, après macération dans l'acide chromique concentré et addition d'iodure de potassium ioduré;

" 26. produits de saponification, obtenus après macération et chauffage à 150° dans la solution potassique à 50 °/₀ et colorés en jaune par l'iodure de potassium ioduré.

A CORRIGER.

p. 323	ligne	9	au lieu de	5 %	lisez	50 %
p. 323	„	28	„ „ „	5 %	„	50 %
p. 325	„	1	„ „ „	étendu	„	concentré
p. 331	„	28	„ „ „	phelloniique	„	phellonique
p. 335	„	16	„ „ „	voir fig. 12 *z*	„	(voir fig. 11 *zp*)
p. 335	„	18	ajoutez après *boules*: (voir fig. 12 *z*)			

MESURES

CONCERNANT LA SURFACE DE VAN DER WAALS POUR LES MÉLANGES D'ACIDE CARBONIQUE ET DE CHLORURE DE MÉTHYLE;

PAR

J. P. KUENEN.

---

1. Le présent Mémoire est, au fond, la réponse, couronnée par la faculté des sciences de Leiden, à une question qu'elle avait proposée en ces termes:

„On demande des observations propres à contrôler la théorie de Van der Waals sur les mélanges de deux matières (*Arch. néerl.*, T. XXIV, p. 1—56)".

Un résumé concis de mes recherches a déjà été publié antérieurement [1]).

On remarquera bien, dans la suite, que mon travail entier se rattache à la susdite théorie, mais, d'une vérification complète, il ne saurait encore être question. Sur un point important j'ai réussi à démontrer expérimentalement la justesse d'une conséquence tirée de la théorie (§§ 40—47).

2. En premier lieu, je me suis proposé de déterminer une série d'isothermes pour quelques mélanges de deux matières, afin d'en déduire les équations d'état et de me former, si possible, une idée de la manière dont les grandeurs qui entrent dans les équations, à savoir l'attraction et le volume des molécules, sont liées, chez les mélanges, à ces mêmes

---

[1]) *Metingen betreffende het oppervlak van* Van der Waals *voor mengsels van koolzuur en chloormethyl*, Proefschrift, Leiden, 1892.

grandeurs considérées dans les éléments. Ce problème résolu, on peut déduire des équations la surface $\psi x v$ (voir Van der Waals, *l. c.*; $\psi =$ énergie libre, $x =$ composition moléculaire, $v =$ volume), que nous appellerons dorénavant la surface ψ, et, à l'aide de cette surface, pousser plus loin l'étude des mélanges. Surtout dans les recherches concernant les phénomènes de condensation, la connaissance d'une pareille surface thermodynamique est de la plus haute importance. A l'étude expérimentale quantitative de ces phénomènes, qui impose des conditions toutes spéciales, j'ai toutefois dû renoncer provisoirement, sauf à poursuivre plus tard mon travail dans cette direction (§ 32).

3. Les déterminations isothermiques faites par d'autres auteurs sont insuffisantes pour la construction de la surface ψ. Il y aurait à considérer d'abord les isothermes de l'air atmosphérique, mais les températures auxquelles elles ont été déterminées sont tellement au-dessus des températures critiques des éléments, que ce mélange s'y comporte tout à fait comme une substance simple. On trouve ensuite les observations d'Andrews [1]), lesquelles ne portent que sur un seul mélange ($3\,CO_2 + 4\,N_2$), examiné à quatre températures; pour ce mélange, quelques calculs ont été faits par M. Margules [2]) et par M. Galitzine [3]). Le travail de MM. Ramsay et Young [4]) est également borné à un seul mélange, d'alcool et d'éther, dont la composition fut déterminée par voie indirecte et certainement sans grande précision; leurs limites de température sont toutefois très larges. Les déterminations de M. Blümcke [5]) concernent deux mélanges de CO_2 et SO_2, mais elles sont comprises entre des limites thermiques beaucoup plus rapprochées, et l'auteur ne s'est pas non plus astreint à une grande exactitude. Mes propres recherches, comme on le

---

1) *Phil. Trans.*, 178.
2) *Wien. Sitz. Ber.*, 97.
3) *Wied. Ann.*, 41.
4) *Journ. Chem. Soc.*, 51.
5) *Wied. Ann.*, 36.

verra, embrassent les isothermes de trois mélanges, depuis environ 25° jusqu'à 160°; en ce qui concerne le choix des corps, elles ont le plus d'analogie avec celles de M. Blümcke. Du reste, mes observations présentent maintes particularités qui les distinguent des séries dont il vient d'être question.

CHAPITRE I.

L'acide carbonique.

4. Le premier élément de mes mélanges était l'acide carbonique; pour pouvoir opérer rapidement et disposer de grandes quantités, j'employai comme tel, après purification, l'acide carbonique que le commerce fournit dans les cylindres de fer bien connus. Cette purification consistait à faire passer l'acide, par distillation, dans un réservoir plus petit et à le débarrasser ensuite, par ébullition à basse température, de l'air et des autres gaz qu'il pouvait contenir. Sur la Planche VI, du côté gauche, on voit les appareils qui ont servi à la purification. En *A* est reliée la bouteille d'acide carbonique; *B* est un petit récipient en cuivre, à parois épaisses, refroidi dans un mélange d'acide carbonique solide et d'alcool; l'acide carbonique entre par le haut de ce récipient, tandis que le tube d'abduction descend jusque tout près du fond; K_I et K_{II} sont des robinets à haute pression, *Ma* est un manomètre. Avant de laisser entrer le gaz, le vide a été fait dans tout l'appareil: à cet effet, le tube *G* peut être relié à une pompe pneumatique ordinaire; les dernières traces d'air sont extraites par la voie *D D* (appareil de dessiccation) à l'aide d'une pompe à mercure, qu'on doit se figurer reliée à *L*. Ce n'est que lorsque la pression est réduite à une fraction de millimètre qu'on ferme les robinets et qu'on laisse arriver l'acide carbonique. Dès que la distillation, qui marche très rapidement, est terminée, on ouvre avec précaution le robinet K_I, pour laisser s'échapper du gaz à travers le petit flacon à mercure *C*; on peut juger ainsi de la rapidité avec laquelle l'acide carbonique se dégage.

Bientôt on remarque, au manomètre, que du liquide a passé: la pression devient constante et ne s'abaisse un peu, durant l'ébullition, que par un refroidissement temporaire du liquide. Lorsque l'opération a été répétée quelques fois, et que la quantité de liquide recueilli est estimée suffisante, on ferme définitivement le robinet K_I; l'acide carbonique est alors prêt à servir.

5. Pour comparer la pureté de l'acide carbonique à celle de l'acide employé par Andrews [1]) et par M. Janssen [2]), un tube Cailletet fut rempli du gaz et soumis à l'examen dans l'appareil à compression de Cailletet (Ducretet) [3]). Le remplissage s'opérait en reliant ce tube au tube N de l'appareil, puis en y faisant alternativement, le vide par la pompe et y laissant rentrer de l'acide carbonique. La batterie de dessiccation, que le gaz traverse, est représentée schématiquement sur la planche; elle contient successivement du chlorure de calcium, de l'acide sulfurique et du pentoxyde de phosphore. Le récipient à acide sulfurique Z a une forme particulière: d'abord, il est composé de deux ampoules unies entre elles de la manière indiquée par la figure, disposition qui empêche que de l'acide sulfurique ne soit déversé d'aucun des deux côtés [4]). En outre, il est uni à la batterie de dessiccation de telle façon qu'on peut le tourner autour d'un axe horizontal suivant la direction de la batterie, et sa forme est telle que par cette rotation l'acide sulfurique se rassemble dans les larges parties supérieures, en laissant libre la communication entre les deux côtés de la batterie; il en résulte l'avantage que le vide peut aussi être fait dans l'espace situé en arrière de l'acide sulfurique. Actuellement (§ 45), j'emploie les

---

[1]) *Pogg. Ann. Erg. B.* V.

[2]) *Stikstofoxydule in den vloeibaren en gasvormigen toestand. Proefschrift*, Leiden, 1877.

[3]) *Ann. de Chim. et de Phys.* (5), 15.

[4]) Ces petits flacons ont été construits pour la première fois par M. E. C. de Vries, assistant au Laboratoire physique de Leyde, où, depuis lors, ils sont d'un usage habituel.

appareils dans un état où l'usage du caoutchouc est devenu entièrement superflu, les fermetures étant réalisées au moyen du mercure ou de petits bouchons de verre rodés à l'émeri. Le flacon d'acide sulfurique est maintenant pourvu de deux pareils bouchons, placés exactement dans le prolongement l'un de l'autre, ce qui rend possible la rotation autour de leur direction, considérée comme axe.

Après le remplissage, le tube fut introduit dans le cylindre en fer, préalablement séché et rempli de mercure distillé.

Tandis que Andrews et M. Janssen ont observé, à 21°,5, des accroissements de pression de 2,16 et 2,38 atmosphères, il fallut, pour mon acide carbonique, une augmentation d'environ deux atmosphères. L'augmentation de pression est, on le sait, un bon critérium pour la pureté de l'acide. Comme ces observations n'avaient pas encore été faites avec une grande exactitude, il n'y avait pas à attacher trop d'importance à la petite différence en moins de la valeur que j'avais trouvée; en tout cas, mon acide carbonique n'était pas moins pur que celui préparé par voie chimique.

Récemment, l'acide carbonique purifié, tel qu'on l'obtient avec mon appareil modifié, a été analysé directement au moyen d'une dissolution de *Na OH* [1]). Le réservoir dans lequel le gaz fut recueilli a une capacité d'environ 630^{cc} et est pourvu en haut d'une étroite pièce calibrée, dans laquelle se mesure finalement la portion non absorbée du gaz. La dissolution de *Na OH* à 7 % est introduite dans le tube par le bas. J'ai trouvé de cette manière 0,00072 d'impureté, tandis qu' Andrews donne le chiffre 0,002 et M. Amagat [2]), pour ses dernières expériences, moins de 0,0005. En considérant que dans l'analyse toutes les sources d'erreur contribuent à faire paraître l'impureté trop forte, on reconnaîtra que la limite dépassée par M. Amagat est presque atteinte à l'aide de mon nouvel appareil.

---

[1]) Bunsen, *Gasometrische Methoden*, p.102.

[2]) *Compt. Rend.*, 113.

CHAPITRE II.

Le chlorure de méthyle.

6. Pour second élément du mélange fut choisi le chlorure de méthyle, qui se trouve également dans le commerce [1]). La température critique de ce corps, reconnue situeé vers 143°, n'est pas trop rapprochée de celle de l'acide carbonique, tout en se laissant encore facilement obtenir; une étude systématique des mélanges, en dedans et en dehors des deux températures critiques, était donc possible. Ce qui avait été trouvé pour l'acide carbonique faisait présumer qu'un traitement analogue, appliqué au chlorure de méthyle, fournirait de bons résultats. Aussi la purification de ce gaz eut-elle lieu exactement de la même manière que celle de l'acide carbonique. La tension du chlorure de méthyle n'étant, à la température ordinaire, que d'un petit nombre d'atmosphères, un petit appareil de verre aurait pu suffire; mais, pour la commodité, on fit usage de la même disposition qui avait servi à purifier l'acide carbonique. Le seul inconvénient de l'appareil en cuivre est son opacité, qui empêche de savoir combien de liquide a passé à la distillation; heureusement, le manomètre fait voir immédiatement si la provision est épuisée. La distillation était continuée jusqu'à ce qu'on fût parfaitement sûr d'avoir une quantité suffisante du liquide.

7. Le chlorure de méthyle ainsi purifié fut d'abord examiné séparément. Le remplissage du tube Cailletet s'opérait comme pour l'acide carbonique; le tube était étiré en pointe déliée, de sorte qu'il ne fallait qu'un temps très court pour le sceller

---

[1]) Pour la préparation et les propriétés de ce gaz, on pourra consulter, entre autres:

Dumas et Péligot, *Ann. de Chim. et de Phys.* (2), 58.

Regnault, *Mém. de l'Acad. des sc.*, 26.

Vincent, *Compt. Rend.*, 84, 85.

" et Delachanal, *Compt. Rend.*, 87.

" et Chappuis, *Compt Rend.*, 100.

à la lampe; on avait reconnu, en effet, que par la chaleur un peu de gaz était décomposé, ce qui naturellement doit être évité autant que possible. Dernièrement (§ 45), j'ai apporté au procédé de remplissage une modification qui rend inutile le scellage à la lampe. A la partie inférieure, courbée en demi-cercle, du tube Cailletet, a été soudé en direction horizontale, c'est-à-dire perpendiculairement à la direction du tube, un petit bouchon rodé, par lequel le tube a été uni à l'appareil. Le tube peut donc tourner autour de ce bouchon comme axe: lors du remplissage, il reçoit une position horizontale; une goutte de mercure, préalablement introduite dans le tube, le ferme complètement lorsqu'il a été redressé verticalement, après quoi le bouchon peut être ouvert et coupé.

8. Lorsque l'appareil entier avait été rempli de chlorure de méthyle, on éprouvait une extrême difficulté à atteindre, avec la pompe à mercure, la même basse pression que d'habitude. Il fut reconnu que le gaz était fortement absorbé par le caoutchouc, car, pourvu que l'action de la pompe continuât assez longtemps, l'afflux de gaz finissait par cesser et on constatait que tout fermait encore aussi bien qu'auparavant. L'acide carbonique présente, comme on sait, le même phénomène, mais à un degré beaucoup moindre.

9. Les tubes Cailletet étaient pourvus de marques à des intervalles de 50^{mm}, et exactement calibrés. A l'aide d'une mince colonne de mercure, longue d'environ 50^{mm}, on s'assurait d'abord que le tube ne s'écartait pas notablement de la forme cylindrique, puis la longueur de la colonne était mesurée sur toute l'étendue du tube; à cet effet, celui-ci était fixé sur une échelle divisée en millimètres, le long de laquelle glissait un tube à viser permettant de lire les dixièmes de millimètre. On remplissait ensuite le tube entier d'une colonne de mercure, dont on mesurait la longueur, et finalement les deux colonnes étaient pesées. A l'aide de ces données, il est facile de déterminer la correction pour le ménisque du mercure. Si G et L sont le poids et la longueur de la grande colonne

de mercure, g et l ceux de la petite, la correction cherchée devient :

$$2\,x = \frac{G - g\left(n + \dfrac{L - \Sigma\, nl}{l_{n+1}}\right)}{n - 1 + \dfrac{L - \Sigma nl}{l_{n+1}}}.$$

La capacité totale des tubes fut également déterminée au moyen du mercure : placés dans la position verticale, on y aspirait le métal jusqu'à un point de la partie étroite, puis on les fermait par en bas à l'aide d'un capuchon de caoutchouc, qui s'adaptait sur l'extrémité inférieure, étirée en pointe. Après avoir noté le niveau du mercure et la température, on laissait écouler du mercure jusqu'à une marque tracée sur la pointe inférieure. Lors de la détermination de la pression du gaz, on avait soin que le ménisque du mercure vînt à correspondre à cette même marque de la pointe d'en bas. La capacité de la pointe supérieure ne pouvait pas être mesurée d'avance ; lorsque la série des observations à faire avec un tube était terminée, on usait peu à peu cette pointe à la lime, jusqu'à ce qu'un orifice capillaire devînt perceptible : il était alors possible d'introduire du mercure et de compléter la détermination de la capacité du tube.

10. La capacité d'un tube Cailletet ordinaire est de 40 à 50^{cc}, celle de la partie supérieure étroite tout au plus de 2,5 à 3^{cc}. Au moment où, par suite de la compression du gaz, le ménisque du mercure devient visible, le volume est donc déjà réduit au quinzième de sa valeur primitive ; à la température ordinaire, le chlorure de méthyle est déjà liquéfié sous cette pression, de sorte que du liquide apparaîtra à la surface du mercure ; mais alors il est à craindre que dans le réservoir, et surtout à sa partie supérieure, des gouttelettes liquides ne soient restées suspendues. Pour prévenir cet effet, on peut prendre un réservoir beaucoup plus petit ; dans ce cas, effectivement, le tube Cailletet devient propre aux recherches à basse température ; mais à des températures plus élevées, où

l'on peut aussi appliquer de plus fortes pressions, et où l'on doit les appliquer si l'on veut donner de la valeur à la détermination des isothermes, les volumes deviennent alors naturellement trop petits pour pouvoir être mesurés avec précision. Ou bien, au lieu de diminuer la capacité du réservoir, on peut rendre plus longue la partie supérieure du tube. A cela, toutefois, une limite est posée par la fragilité du verre et par la difficulté de maintenir à température constante un tube de grande longueur.

Si donc on veut opérer surtout à température élevée, il ne reste d'autre ressource que de comprimer le gaz pendant qu'il est chauffé à un degré suffisant. Pour réaliser cette condition, la douille en fer qui renferme le tube fut chauffée en entier dans un bain marie de 70 à 80°, et la compression n'eut lieu que lorsque le tout eut pris cette température. Alors, effectivement, le ménisque apparut sec dans le tube étroit. Peu à peu seulement, à mesure que le gaz se refroidissait, il se forma du liquide, dont la totalité se rassembla sur le mercure. Un robinet séparait la douille de la pompe et de ses annexes, de sorte que le ménisque pouvait être maintenu, durant toute la série d'expériences, dans le tube étroit.

11. Quelques modifications aux fermetures étaient maintenant devenues nécessaires. L'anneau de cuir de la douille, lequel ne peut supporter sans altération une température élevée, fut remplacé par un anneau de caoutchouc, qui satisfit très bien. Le tube de verre, qui est ordinairement scellé dans la pièce de cuivre au moyen d'un mastic aisément fusible, fut également fixé à l'aide d'une garniture de caoutchouc. Comme telle on employa un bout de tube de caoutchouc à paroi épaisse, lequel s'adaptait sur le tube de verre; le haut de la pièce de cuivre était alésé jusqu'à la largeur nécessaire. L'obturateur en cuivre qui sert à serrer la garniture est pourvu par en haut d'un filet de vis, sur lequel s'adaptent les appareils de chauffage. Entre le dessous du cuivre et la partie élargie du tube Cailletet se trouve un anneau de caoutchouc, qui prévient le

contact trop rude du verre et du métal, lorsque, sous l'influence de la pression, le tube est poussé vers le haut. Ce mode d'obturation fut trouvé très commode dans l'usage et parfaitement hermétique. Il a encore l'avantage que les liquides employés à chauffer le gaz ne peuvent plus compromettre l'herméticité, en attaquant ou faisant fondre le mastic.

12. De ce qui précède, il ressort suffisamment que le tube rempli, de la façon décrite, de chlorure de méthyle, ne se prête pas aux déterminations isothermiques à basse température. De fait, la température de 70° fut la plus basse à laquelle les volumes de vapeur furent encore observés. L'occasion a manqué jusqu'ici de compléter les recherches dans la direction indiquée.

13. Pour porter le tube à une température constante, j'ai fait usage d'un bain mixte, à liquide et à vapeur [1]), qui est représenté dans sa forme définitive sur la Pl. VII fig. *A*. Deux tubes de verre *Bu* sont fixés concentriquement dans une monture de cuivre *K*, l'extérieur à l'aide d'un anneau de caoutchouc, l'intérieur au moyen d'une garniture de caoutchouc, qui peut être serrée. Ce dernier tube est ouvert par le haut, contient un liquide dont le point d'ébullition est plus élevé que la température dont on a besoin, et est encore assez large pour que l'agitateur qui sera décrit plus loin (§ 30) puisse s'y loger. L'espace compris entre les deux tubes sert de chemise à vapeur. La vapeur, engendrée dans la chaudière *Ke*, arrive par le bas de l'espace annulaire, et le liquide résultant de sa condensation revient à la chaudière soit directement, soit par un détour. Lorsque la vapeur traverse l'espace annulaire, elle rencontre d'abord un réfrigérant métallique K_o, où elle se condense presque complètement, puis un vaisseau qui peut être appelé récepteur et est indiqué par *O* dans la figure; ce récepteur, lui aussi, est fortement refroidi, de sorte qu'au-

---

[1]) Une pareille combinaison a aussi été employée par M. de Heen: *Recherches touchant la physique comparée*, etc., p. 50.

cune trace de vapeur ne peut s'échapper vers le haut. Le liquide reflue dans la chaudière par le tube recourbé *B*; si le tube n'avait pas cette forme particulière, la vapeur pourrait naturellement se diriger de ce côté, plutôt que de suivre la voie plus longue passant par le bain de vapeur [1]). Pour empêcher que le tube afférent ne soit obstrué par le liquide qui pourrait s'y rassembler, la chaudière est unie au bain de vapeur par deux tubes accouplés: l'un, plus large, qui s'élève de quelques centimètres au-dessus du fond du bain, et qui est enveloppé d'une bonne garniture, l'autre, plus étroit, qui se termine au niveau du fond. La vapeur condensée refluera naturellement par préférence par ce dernier tube.

Ce n'est que lorsque tous les tubes, y compris ceux du réfrigérant, eurent été choisis de largeur convenable, que l'action du bain de vapeur devint régulière.

La vapeur affluente porte peu à peu, et même rapidement, le bain liquide à la température voulue. A l'agitateur (fig. *B*) suspendu dans le liquide sont attachés les thermomètres *T* (la détermination directe de la température doit être préférée à la détermination indirecte, au moyen de la pression, dont MM. Ramsay et Young [2]) ont fait usage). Ce sont de petits thermomètres de Geissler [3]), d'un emploi très commode. Lorsque l'appareil avait été bien enveloppé, en laissant libre l'espace nécessaire à la lecture, la différence de température entre les extrémités supérieure et inférieure ne dépassait généralement pas quelques dixièmes de degré. L'agitation du liquide était presque superflue. De variation incessante de température il n'était pas question non plus; il y avait seulement une

---

[1]) Un pareil tube recourbé (col de cygne) se rencontre çà et là, sous diverses dénominations, dans l'industrie (entre autres, dans les fabriques de sucre).

[2]) Voir, par ex., *Phil. Trans.*, 178.

[3]) *Chem. Centralblatt*, 58. p. 131.

légère différence suivant que la vapeur arrivait en plus ou moins grande quantité, ce qui se comprend aisément. Les liquides employés dans le bain de vapeur sont: l'alcool méthylique (66°), l'alcool éthylique (78°), l'eau (100°), l'alcool amylique (130°), l'essence de térébenthine (160°), l'aniline (184°).

14. Pour pouvoir établir dans l'espace occupé par la vapeur une pression arbitraire et constante, cet espace est mis en communication, en *W*, (fig. *A*) avec une petite trompe à eau et avec un régulateur de pression *D*. [1]) Ce régulateur est d'une construction très simple, mais il satisfait très bien. Un petit tube de verre *L*, lesté de mercure, est suspendu à un fil d'acier, qui passe par un étroit petit tube d'acier. Celui-ci, fixé dans un bouchon de liège qui ferme le tube *D*, est bien dressé à son extrémité supérieure, sur laquelle repose une rondelle de caoutchouc souple, attachée au fil d'acier. Grâce au poids du mercure, le caoutchouc est pressé sur le bord supérieur du tube d'acier, d'où résulte une occlusion passable. Fait-on, maintenant un vide partiel dans l'espace où se trouve la vapeur, le mercure du réservoir *R* monte dans le tube *D* et, lorsqu'il est parvenu à une certaine hauteur, soulève légèrement le petit tube de verre. Accès est par là donné à l'air atmosphérique, de sorte que la pression ne peut plus diminuer; quand elle augmente, le mercure redescend et l'occlusion se rétablit: bientôt est atteint un état stationnaire, dans lequel la pression demeure à peu près constante. Les petites oscillations qui restent sont incapables de modifier sensiblement la température de la vapeur et encore moins celle du bain liquide. Le vase *R* pouvant être placé à une hauteur quelconque, réglée par une vis de rappel, on est à même de faire varier dans de larges limites la pression qui règne dans l'appareil et, par suite, la température. Il est à remarquer que le vase *R* doit être pris large et le tube en *L* étroit;

---

[1]) Une pareille combinaison a déjà été employée par M. Neubeck. (*Zeitschr. Phys. Chem.* I).

alors, en effet, un changement de pression produira en L un déplacement de niveau aussi grand que possible, de sorte que l'appareil aura un maximum de sensibilité. La pression se lit sur le manomètre à air libre *Ma*.

15. Un tube Cailletet rempli d'air faisait fonction de manomètre. L'air avait été privé d'acide carbonique par la potasse, séché provisoirement par l'acide sulfurique, puis amené dans un flacon contenant du P_2O_5 anhydre, où il avait séjourné longtemps. C'est de cet air que le manomètre fut rempli à différentes reprises, après que chaque fois on y avait fait le vide.

Pendant les expériences, le manomètre se trouvait dans un bain d'eau, pourvu d'un agitateur et d'un thermomètre. Les déterminations de la capacité du tube entier et de ses parties eurent lieu de la même manière que pour les tubes à gaz.

16. Pour plus de simplicité, la lecture du niveau des ménisques dans le tube à gaz et dans le manomètre ne se faisait pas au moyen du cathétomètre, mais à l'aide d'un autre dispositif, qui rendait l'observation plus rapide. Tout contre le bain de vapeur ou le bain d'eau est fixée une échelle graduée en verre, recouverte à demi d'une bande de miroir, qui sert à placer l'œil à la hauteur nécessaire. Par ce moyen, il était facile d'estimer les dixièmes de millimètre, degré d'exactitude égal à celui qu'on obtenait dans le calibrage.

17. La pompe de Ducretet faisant partie de l'appareil Cailletet fut remplacée plus tard par la pompe à contrôler des manomètres de Schäffer et Budenberg, qui a l'avantage que le régulateur de pression de la pompe proprement dite peut être fermé par un robinet; on n'a alors aucune gêne de fuites se produisant dans la pompe au cours des expériences. En outre, les dimensions de ce régulateur de pression sont telles qu'après la compression initiale on n'a plus du tout à faire usage de la pompe proprement dite.

18. Pendant et après les expériences on déterminait chaque fois le zéro et le point d'ébullition des thermomètres, et finalement ceux-ci étaient, autant que possible, comparés

entre 0 et 100° avec un thermomètre étalon de Fastré. Le temps ayant manqué pour une comparaison directe avec le thermomètre à air, on appliqua pour la réduction une correction moyenne, telle que la donnent, entre autres, les tableaux de Landolt et Bernstein.

19. Après ce qui précède, il n'y a pas grand'chose à dire concernant le calcul des expériences; l'unité de volume employée était le volume à 0° et 760mm [1]). Cette unité (V_0) est la même que celle dont M. van der Waals s'est servi dans son Mémoire. Lors de la détermination de V_0, le ménisque du mercure se trouvait au niveau du repère tracé sur la pointe inférieure (§ 9), la hauteur du baromètre était lue et la différence de pression déterminée. Pour connaître la dépression capillaire dans la pointe inférieure, un bout de tube de la même largeur fut soudé à un large tube recourbé, puis la différence de niveau fut observée au cathétomètre. Pour la réduction à 0°, j'avais besoin du coefficient de tension du chlorure de méthyle à la pression ordinaire, coefficient dont la valeur m'était inconnue. Comme valeur probable, je pris 0,00371. L'incertitude de ce chiffre n'a d'influence que sur l'unité de volume. Elle ne s'élève certainement pas à plus de 0,0001 et disparaîtra dès que seront achevées les déterminations nécessaires, dont je m'occupe en ce moment. (Voir App.)

20. Pour réduire en atmosphères les indications du manomètre à air, j'ai appliqué une correction tirée des dernières expériences de M. Amagat [2]). Cette correction diffère notablement de celle qu'on peut déduire des expériences antérieures du même auteur et de celles de Regnault [3]). En outre, la nouvelle série ne commence qu'à 30 atmosphères. Entre une

---

[1]) A parler rigoureusement, la valeur de 1 atmosphère, dans la localité où l'observation avait lieu (latitude 52°), n'est pas de 760mm, mais de 759mm, 5. Les constantes calculées peuvent, au besoin, être immédiatement réduites à 1 atmosphère, comme unité de pression. (Voir Appendice).

[2]) *Compt. Rend*, 99.

[3]) Voir, entre autres, Margules, *Wien. Sitz. Ber.* 97.

et trente atmosphères, j'ai trouvé les corrections en représentant graphiquement celles de M. Amagat, puis interpolant. Les valeurs ainsi obtenues se verront au Chapitre V, tableau XXXIV. Aux pressions peu élevées, surtout au-dessous de vingt atmosphères, il subsiste par suite une petite incertitude, pouvant peut-être monter à quelques centièmes d'atmosphère (§ 54). Une correction a aussi été introduite pour la différence en hauteur des niveaux du mercure dans le tube à gaz et dans le manomètre.

21. Les phénomènes observés chez le chlorure de méthyle ne présentent rien de particulier; les isothermes ont la forme ordinaire, et l'accroissement de pression, durant la condensation, n'était pas trop fort (Chapitre V). Lorsque à la température ordinaire le gaz était entièrement condensé en liquide, la pression pouvait être abaissée notablement au-dessous du maximum de tension avant qu'il y eût séparation. Finalement, même, la pression devenait négative; l'isotherme se prolonge donc, à la température ordinaire, jusque au-dessous de l'axe des volumes.

Pour les valeurs critiques (température, volume et pression) il a été trouvé:

143°,0	0,0065—68	65,0

MM. Vincent et Chappuis [1]) ont obtenu pour ces mêmes valeurs:

141°,5	—	73.

Mais ils se servaient d'un manomètre métallique, dont l'erreur peut s'élever, comme l'expérience l'apprend, à des dizaines d'atmosphères.

---

[1]) *Compt. Rend.*, 100.

CHAPITRE III.

Les mélanges.

22. Pour le mélange des deux matières, on a construit un appareil représenté sur la Planche VI, à droite. Des deux tubes de verre *M*, qui ont une capacité d'environ 300^{cc} et dont chacun est muni d'un réservoir de mercure, celui de gauche sert à mesurer une quantité déterminée de gaz. A cet effet, on le remplit entièrement, jusqu'au robinet T_I, sous une pression que marque le manomètre *Ba*. Le remplissage s'exécute en faisant le vide dans le tube, puis y laissant entrer du gaz, et en répétant plusieurs fois, alternativement, ces deux opérations. Avec *L* communique une pompe à mercure, tandis que les appareils de purification qui fournissent le gaz sont unis au tube de mélange de la manière indiquée par la figure. En *V* se trouve un petit flacon de sûreté, d'où le gaz peut s'échapper si le robinet K^{II} vient à être ouvert trop brusquement. D'avance on a extrait l'air du réservoir de droite, en amenant le ménisque du mercure aussi haut que possible, pour avoir un vide à peu près parfait. Le réservoir de gauche est entouré de gaze de cuivre et enveloppé de laine, afin d'y obtenir une température constante. Lorsque la température et la pression sont devenues constantes et ont été notées, le robinet à trois voies T_{II} reçoit la position indiquée dans la figure; le gaz pénètre alors dans le réservoir de droite, où on le fait passer entièrement en élevant le réservoir de mercure. Ensuite T_{II} reprend sa position antérieure et la même opération s'exécute pour le second gaz. Par l'application de ce procédé de mesurage sous volume constant et pression variable, on peut préparer sans peine des mélanges en toutes proportions voulues. La proportion obtenue de cette manière est exprimée en volumes et est donc la même que celle appelée par M. van der Waals x, respectivement $1-x$.

23. Après que le mélange est resté abandonné à lui-même pendant quelque temps, un jour par exemple, on a la cer-

titude qu'il est devenu homogène. Le tube Cailletet, relié à *N*, est alors alternativement, de la manière ordinaire, vidé au moyen de la pompe, puis rempli de gaz. Comme, dans l'opération du mélange, les pressions étaient toujours choisies de telle sorte que la pression finale du mélange fût d'environ une atmosphère, on pouvait, avec la quantité disponible, remplir le tube une huitaine de fois; le plus souvent je me contentais de trois ou quatre fois et laissais s'écouler par le tube le reste du mélange. Finalement, le tube était scellé à la lampe.

24. Un inconvénient de cette méthode, c'est le transport répété des gaz de l'un des réservoirs dans l'autre, transport qui les expose beaucoup à l'introduction de petites impuretés; l'appareil, toutefois, était fait de verre en majeure partie, et les fuites qui s'y produisaient en 24 heures dans le vide ne s'élevaient ordinairement, en pression, qu'à la valeur de quelques millimètres de mercure: l'occlusion était donc plus que suffisante, la préparation des mélanges ne demandant que peu de temps. Ainsi qu'il a déjà été dit plus haut (§ 5), j'ai récemment apporté à l'appareil quelques modifications, par lesquelles toute liaison au moyen du caoutchouc se trouve évitée. La fermeture est maintenant presque hermétique; en outre, le tube n'a plus besoin d'être scellé (§ 7).

25. Aux températures supérieures, il fut fait usage du bain de vapeur et de liquide qui a été décrit plus haut; aux températures les plus basses (troisième mélange), je fis traverser l'appareil par l'eau de la conduite, préalablement chauffée dans un serpentin de cuivre qui se trouvait dans un bain-marie. En réglant convenablement la température du bain et la vitesse d'écoulement, on pouvait obtenir une température suffisamment constante.

26. Le calcul des expériences et l'observation elle-même eurent lieu de la même manière que pour le chlorure de méthyle. Pour coefficient de tension on prit une valeur comprise entre celles appartenantes à l'acide carbonique et au chlorure de méthyle; l'unité de volume reste donc encore affectée

d'une petite incertitude, tout comme pour le chlorure de méthyle (§ 19).

27. L'examen préliminaire d'un mélange contenant $\frac{8}{9}$ CO_2 et $\frac{1}{9}$ $CH_3 Cl$ avait appris qu'il se passait un très long temps avant que, dans le tube Cailletet, l'état d'équilibre du mélange ne fût atteint, et cela nonobstant la largeur du tube, dont le diamètre s'élevait à $2^{mm},5$. Lorsque, par exemple, il s'était produit une séparation en deux phases, — lesquelles phases, pour deux matières de température critique si différente, peuvent différer considérablement en composition, — et que par l'agrandissement du volume le mélange devenait, en apparence, de nouveau homogène, il subsistait encore longtemps, aussi dans l'état de vapeur, une séparation partielle; celle-ci se trahissait, entre autres, par le fait que, lors de la compression, la séparation commençait à un volume plus grand que cela n'avait été le cas antérieurement. Des écarts encore plus forts se présentent dans les phénomènes de condensation, surtout lorsqu'on change la température. C'est ainsi, par exemple, qu'avec le mélange en question on observa encore, dans certaines circonstances, une condensation à 47°,5, bien qu'une étude prolongée eût montré que la température du point de contact critique (§ 41), c'est-à-dire la température au-dessus de laquelle la séparation n'est plus possible, se trouve à 46°.

28. A l'origine, alors que la cause de ces variations m'était encore inconnue, elles m'avaient rendu très perplexe et fait croire à une modification chimique du gaz, éprouvée sous l'influence de la chaleur et du mercure. Un examen spécial, où du chlorure de méthyle fut longtemps chauffé à 100° en présence du mercure dans un tube de verre, ne confirma pas cette présomption. L'idée de mélange imparfait vint me tirer d'embarras. Plus tard, j'ai reconnu que les mêmes phénomènes avaient déjà été remarqués par d'autres [1]).

---

[1]) Andrews, *Phil. Trans.*, 178. Ramsay et Young, *Journ. Chem. Soc.*, 51.

29. Lors d'observations faites dans un long tube de faible section, ces phénomènes sont très gênants. La certitude de mélange suffisant ne peut s'obtenir que si les corps mélangés sont maintenus longtemps à l'état gazeux (Andrews les y maintenait parfois pendant 20 heures), puis réduits par compression, au-dessus de la température critique, à un petit volume. Mais, de cette manière, l'observation des phénomènes de condensation devient presque impraticable.

30. Pour supprimer l'influence en question, et par suite diminuer la durée des expériences et rendre possible l'observation exacte des phénomènes de condensation, j'essayai de faire agir dans le tube un petit agitateur, essai qui réussit fort bien. Cet agitateur consiste en une petite tige de fer doux *Ro* (Pl. VII, fig. *C*), longue de 2^{cm} et pourvue de deux boutons en émail, destinés à préserver le verre du contact si dangereux du fer et en outre à augmenter la surface résistante. Il repose sur un étranglement pratiqué au tube Cailletet. Durant l'expérience, il est mis en mouvement par un électro-aimant, tube de fer qui s'adapte au tube Cailletet et est entouré d'une bobine de fil. L'électro-aimant *E* est attaché à l'agitateur (Pl. VII, fig. *B*) qui fonctionne dans le bain liquide; les fils s'élèvent le long de cet agitateur et sont reliés, en dehors de l'appareil, à un élément voltaïque et un interrupteur. Le volume du petit agitateur fut mesuré à part.

31. Déjà pour la détermination des isothermes dans l'état gazeux homogène, le petit agitateur rendit d'excellents services. La question de savoir si le mélange des gaz a pour effet un changement de pression, question à laquelle Andrews a déjà répondu pour les mélanges qu'il a étudiés, peut maintenant être résolue sans difficulté. Prenons pour exemple l'observation de l'isotherme de 70° chez le premier mélange ($\frac{3}{4}\ CH_3\ Cl$). Lorsque la température de 70° fut atteinte, il y avait encore, au moment où l'on notait le volume le plus grand, du liquide sur le ménisque, liquide dont la quantité ne diminuait pas sensiblement; venait-on, toutefois, à bien

agiter, le liquide disparaissait peu à peu, en même temps qu'augmentait notablement la pression (ou, respectivement, le volume). Même après que le mélange fut devenu en apparence homogène, la pression augmenta encore d'une manière perceptible. Le mélange semblait déjà assez parfait lorsque furent notées les valeurs corrélatives suivantes du volume et de la pression :

0,06288	17,00	atm.
0,05988	17,67	„
0,05616	18,60	„
0,04932	20,64	„

Au volume de 0,04710 et à la pression de 21,17 atmosphères, il y eut séparation ; en agitant continuellement, et en étendant et réduisant alternativement le volume, on vit le point de condensation s'élever peu à peu jusqu'à 0,04080 et 23,58 atmosphères. Sous les mêmes volumes que ci-dessus, les pressions étaient maintenant :

17,04 17,71 18,64 20,69 ;

la pression avait donc encore notablement augmenté. Le phénomène fut constaté, pour les trois mélanges, partout où on le rechercha. Par conséquent :

Le mélange de l'acide carbonique et du chlorure de méthyle à l'état gazeux donne lieu à un accroissement de pression, ou de volume (voir le Chap. VII).

Les résultats des déterminations isothermiques seront donnés au Chap. V (tableaux IX—XXXIII).

CHAPITRE IV.

Phénomènes de condensation.

32. Au cours des déterminations isothermiques, les phénomènes de condensation ne furent étudiés que qualitativement. La détermination des volumes des deux phases dans le tube serait, d'abord, très inexacte; mais, en outre, elle ne conduirait pas au but qu'on doit se proposer. Il s'agit, en effet, de connaître la composition et la densité des phases coexistantes, et pour cela la détermination des volumes du tout ou des parties est insuffisante. On pourrait avoir recours à des déterminations d'indices de réfraction [1]), et des tentatives furent effectivement faites pour déduire quelque chose de la largeur des lignes lumineuses qu'on observe dans le tube Cailletet et qui dépendent de l'indice de réfraction de la matière contenue dans le tube; le phénomène, toutefois, présente tant de diversité, suivant les variations accidentelles de l'éclairement etc., que jusqu'à présent il n'a fourni aucun résultat méritant confiance. Provisoirement, l'examen quantitatif des phénomènes de condensation fut donc laissé de côté; mais j'espère arriver bientôt à modifier la disposition des expériences de telle façon, que la détermination des densités et des compositions devienne possible.

33. La grande influence qu'ont ici les phénomènes de retard a déjà été signalée plus haut. (Les phénomènes de retard en question, dus à la lenteur de la diffusion, ne doivent pas être confondus avec ceux que la thermodynamique fait aussi prévoir chez les mélanges et qui peuvent retenir temporairement la formation de la première petite quantité d'une phase nouvelle [2]). Lorsque la séparation avait commencé et qu'on continuait la compression, il se passait un temps très long avant que le nouvel équilibre fût établi. Mais soulevait-on alors,

---

[1]) Voir Winkelmann, *Wied. Ann.*, 39.

[2]) Comp. Blümcke, *Wied. Ann.*, 36.

tant soit peu, le petit agitateur qui se trouvait au-dessus du mercure, le ménisque montait aussitôt, en même temps que diminuait la pression et qu'augmentait la quantité du liquide. Les états transitoires demandaient donc, en ce cas, une plus forte pression que l'état d'équilibre. De tous les faits observés, il ressort que l'emploi d'un agitateur sera aussi une condition essentielle pour les déterminations quantitatives ultérieures.

34. Les résultats de mes observations sont, en majeure partie, conformes à ceux trouvés par Andrews et d'autres: la condensation a lieu avec forte augmentation de pression, à ce point que parfois, dans le tracé graphique, on ne voit, là où la condensation commence, qu'une petite discontinuité. M. Blümcke [1]) pense qu'à une température élevée les isothermes de son mélange ont une allure continue. La considération des propriétés de la surface ψ de Van der Waals montre immédiatement que cela n'est pas probable. Le passage de la surface elle-même à la surface réglée qui fait connaître les phases coexistantes sera naturellement accompagné, en général, d'une discontinuité dans le mouvement du plan tangent. Si les observations de M. Blümcke semblent infirmer cette conclusion, cela tient probablement aux phénomènes de retard, qui doivent avoir légèrement modifié la direction des lignes; il est possible aussi que la discontinuïté était trop faible pour se laisser percevoir dans le dessin.

35. La condensation continuant, les choses peuvent se passer de deux façons différentes. A basse température, la condensation s'accomplit de la manière ordinaire; le ménisque reste concave et monte régulièrement, jusqu'à ce que le tube soit entièrement rempli de la phase liquide. A température plus élevée, on observe un autre phénomène: le ménisque s'aplatit et finit par disparaître complètement, avec formation de brouillard. Ce phénomène, signalé pour la première fois par M.

---

[1]) *Wied. Ann.*, 36, p. 919.

Cailletet [1]), a ensuite été remarqué aussi par d'autres [2]). Dans mes expériences, il s'est également présenté, entre deux températures déterminées: à la plus basse des deux, le ménisque devient plan au sommet du tube et disparaît juste au moment où le tube est rempli de la phase plus dense; la limite thermique supérieure du phénomène s'appelle la température critique; immédiatement au-dessous, il se forme encore une minime quantité de liquide, dont le ménisque disparaît toutefois instantanément quand la pression augmente.

36. La cause de ce phénomène n'avait pas été trouvée jusqu'ici. On pourrait la chercher dans la circonstance que, lors de la compression, les densités des deux phases seraient devenues égales. C'est là l'explication proposée jadis par M. Jamin [3]). Lui aussi faisait déjà remarquer qu'en réalité il existerait alors deux phases de composition différente, qui accidentellement, à raison de leur densité égale, seraient intimement mêlées. Il en résulterait qu'en cas de compression plus forte il devrait pouvoir se produire, en général, une nouvelle séparation; celle-ci, toutefois n'a pu être observée ni par M. Cailletet, qui à la demande de M. Jamin fit l'ex- l'expérience, ni par moi-même. Comme, en outre, l'égalité des densités n'implique pas celle des capillarités, elle se manifestera, non par l'homogénéité du mélange, mais par la production d'un liquide laiteux [4]). En cas de compression plus forte, commencerait alors une nouvelle séparation, dans laquelle le liquide, vu sa densité moindre, se rassemblerait au-dessus du gaz, de sorte qu'on verrait de nouveau apparaître un ménisque, dont, toutefois, le côté concave serait maintenant tourné vers le bas. Il n'est nullement impossible que tôt ou tard on trouve un mélange dans lequel ces divers phénomènes se réalisent; mais, quant à l'explication de la

---

[1]) *Compt. rend.*, 90.

[2]) Van der Waals, *Continuität* etc.; Andrews, *Phil. Trans*, 178.

[3]) *Compt. rend.*, 96.

[4]) Comp. Duhem, *Journ. de Phys* (2), 7.

disparition du ménisque, l'égalité de densité ne la fournit pas.

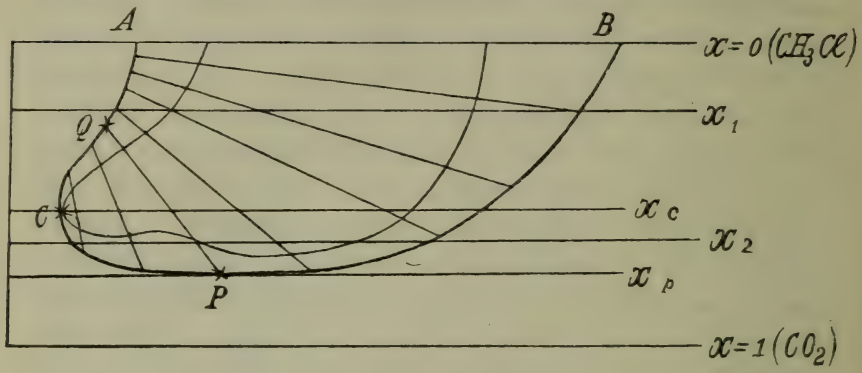
37. MM. Cailletet et Colardeau [1]) croient avoir expliqué la chose en attribuant aux phases la propriété de se mêler entierement dans des circonstances déterminées. Mais, du point de vue de la thermodynamique, le mot „mélange" est simplement une autre expression pour la transformation de deux phases en une seule, et la question se pose donc ainsi: à une certaine pression on a encore deux phases coexistantes, à une pression plus élevée, un mélange homogène; comment se fait le passage du premier cas au second? Ce passage, en effet, sera sans doute continu, et non pas brusque. Admettre la continuité, cela veut dire qu'il subsiste jusqu'au dernier moment deux phases coexistantes en équilibre, qui, la pression changeant, se rapprochent peu à peu l'une de l'autre par mélange partiel et finissent par devenir identiques. Mais on tombe alors, comme on le verra plus loin (§ 39), dans des difficultés insurmontables, et il n'est pas clair non plus pourquoi, en cas de compression, le ménisque reste toujours à peu près à la même place, pourquoi, en d'autres termes, les quantités relatives des deux phases ne changent presque plus.

38. L'application de la thermodynamique (théorie de Van der Waals), toutefois, fournit d'abord la preuve de l'inexactitude des explications proposées jusqu'ici, et conduit en outre à une solution, pour laquelle la voie a déjà été indiquée par M. Van der Waals [2]) lui-même. Il suppose qu'à partir de la température critique de l'un des éléments (pour lui HCl, ici CH_3Cl) on abaisse régulièrement la température, et cherche alors comment se meut le point de plissement qui apparaît sur la surface. „Il s'est formé", dit-il, „ . . . un pli, dont le point de plissement, lorsque la température continue à baisser, non seulement se déplace dans la direction du pli, mais de plus . . . dévie vers le côté des petits volumes . . . Dans ce cas également, on peut trouver les phases coexis-

[1]) *Compt. rend.*, 108.

[2]) *Arch. néerl.*, 24, p. 54 et suiv.

tantes en menant chaque fois un plan bitangent. Les points *A* et *B* (dans la figure ci-dessous les lettres sont les mêmes que celles employées par M. van der Waals) forment la première paire de points conjugués. Mais, tandis que du côté de *A* les points qui se succèdent restent rapprochés, ceux du côté de *B* s'écartent bientôt sensiblement. Des deux côtés les points se rencontrent en *C*."



Pour plus de clarté, on a indiqué dans la figure ci-jointe, qui du reste est tirée du mémoire de M. van der Waals, quelques-unes des génératrices de la surface réglée.

39. Que nous apprend maintenant l'expérience? Elle fait voir que, pour un mélange déterminé, le phénomène de la „disparition du ménisque" a lieu entre deux températures différentes; et que, pour des mélanges dont la composition s'éloigne de celle du premier dans une direction déterminée, les deux limites se déplacent aussi régulièrement. C'est ainsi que, chez le mélange qui contenait $\frac{1}{4}$ CO_2, le phénomène fut observé entre 115° et 123°, chez celui à $\frac{1}{2}$ CO_2 entre 85° et 97°, 1, chez celui à $\frac{3}{4}$ CO_2 au-dessous de 65°,4, etc. Il est facile d'en déduire qu'à *une* température le phénomène se produit encore pour des mélanges de composition différente, toujours entre des limites déterminées. On ne saurait donc admettre que la disparition soit due à ce que les deux phases se rapprochent peu à peu l'une de l'autre et finissent par se

confondre au point de plissement lui-même. A ce point, en effet, il ne correspond qu'une seule x, et le mélange de cette composition déterminée peut seul atteindre le point de plissement. Par là tombe donc aussi l'explication de MM. Cailletet et Colardeau.

40. Cherchons maintenant ce qui, suivant la théorie, devrait être observé pour des mélanges d'autre composition. Nous partagerons les mélanges en trois groupes. Désignons par x_c la composition qui correspond au point de plissement C, par x_p celle qui est relative au point P, dont la signification ressort suffisamment de la figure et que j'appellerai *point de contact critique*. Pour le premier groupe, formé des mélanges qui contiennent la plus forte proportion de l'élément à température critique la plus basse et dont la composition est comprise entre $x = 1$ et $x = x_p$, la séparation en deux phases coexistantes est impossible. Pour un second groupe, situé entre $x = 0$ et $x = x_c$, la condensation a une allure normale, autrement dit, la quantité relative de la phase la plus dense augmente, en cas de réduction du volume, jusqu'à ce que l'autre phase ait disparu; on s'en assure aisément en considérant le rapport des segments en lesquels les droites sont partagées par le plan x_1 d'un mélange de ce groupe, segments qui font connaître, comme on sait, le rapport moléculaire inverse des phases existantes. Entre les limites $x = x_c$ et $x = x_p$ se trouve un troisième groupe, où, lors de la compression, la quantité relative de la phase la plus dense augmente d'abord, atteint un *maximum*, puis *diminue* et *disparaît* Comme exemple, on peut considérer la condensation pour un mélange x_2. En cas d'expansion, les mêmes phénomènes doivent se produire en ordre inverse. Cette sorte de condensation, indiquée, à ce que je crois, pour la première fois dans ma thèse, citée plus haut, peut être appelée *condensation rétrograde* [1]).

[1]) M. v. d. Waals, dans une communication personnelle a fait la remarque intéressante, que dans la partie de la ligne binodale entre C et P les lois de Konowalow (*Wied. Ann.* 14) font défaut.

41. De ce qui vient d'être dit, il est facile de déduire, inversement, comment pour un mélange la nature de la condensation doit varier avec la température. Au-dessus d'une certaine température, la température critique ou, plus clairement, la *température du point de contact critique*, la séparation est impossible; au-dessous d'une température plus basse, qu'on peut appeler la *température du point de plissement* pour le mélange, la condensation est normale; entre les deux, il doit y avoir condensation rétrograde.

42. Considère-t-on la différence en composition et en densité des phases coexistantes, on trouve qu'à la fin de la condensation cette différence sera très petite au voisinage de la température du point de plissement, tant au-dessous qu'au-dessus, et qu'elle croîtra à mesure que la température s'éloigne de la température du point de plissement. C'est ainsi que la petite quantité de liquide qui se forme immédiatement au-dessous de la température du point de contact critique pourra différer très notablement de la phase vapeur: un ménisque plan n'est pas à prévoir en ce point. Les propriétés du point critique d'une matière isolée paraissent donc, chez les mélanges, être en quelque sorte réparties sur deux points, le point de contact critique et le point de plissement. En effet, la propriété qu'au-dessus de la température critique il ne peut coexister deux phases appartient, chez les mélanges, à la température du point de contact critique. Au point de plissement, par contre, nous retrouvons la particularité de la coexistence de deux phases identiques.

43. Avec ce qui précède, l'expérience était jusqu'ici en contradiction: la condensation rétrograde n'avait jamais été observée; au lieu d'elle, on avait vu l'aplatissement et la disparition du ménisque. L'explication de ce désaccord me paraît devoir être cherchée dans les *phénomènes de retard*. On la précisera un peu plus en montrant pourquoi, justement dans les circonstances dont il s'agit, le retard peut avoir une si grande influence. Ce phénomène, en effet, se laisse le mieux

exprimer en disant que, lors d'un changement de pression, les deux phases sont comprimées ou se dilatent séparément, et qu'ensuite peu à peu, par échange à la surface, l'état d'équilibre s'établit. Or, dans le cas envisagé, se présente la particularité que, lors de la compression, les deux phases restent en équilibre stable chacune pour soi, parce que les points correspondants de la ligne binodale sont tous les deux situés du côté du liquide et passent par conséquent sur la partie stable de la surface (§ 38). Comme on le sait, cette partie stable se trouve en dehors de la ligne binodale *A Q C P B*, la partie demi-stable entre la binodale et la spinodale (également indiquée dans la figure), et la partie instable en dedans de la spinodale; en cas de compression, tous les points à gauche de *P* tomberont sur la partie stable de la surface (les points à droite de *P*, sur la partie demi-stable). Les deux phases, qu'on suppose comprimées séparément, restent donc, chacune pour soi, en équilibre stable; mais elles ne sont pas en équilibre entre elles, de sorte qu'à la surface et dans une petite étendue il se produira probablement, par diffusion, un passage continu d'une phase à l'autre, lequel se manifeste par la disparition observée du ménisque. Les deux points de la surface qui correspondent aux deux phases seront situés sur une ligne d'égale pression, et il est très admissible que dans la couche de transition sont représentés les points intermédiaires de la courbe de pression. Initialement, cette courbe continuera à couper la binodale, mais, dès que la pression aura dépassé la pression du point de plissement, la courbe en question tombera entièrement en dehors de la binodale: la disparition de toute discontinuité devient alors parfaitement compréhensible. Naturellement, ce raisonnement s'applique aussi bien aux températures comprises entre la température du point de contact critique et la température du point de plissement qu'aux températures un peu inférieures à celle-ci. Il n'est pas nécessaire, en effet, que la composition du mélange soit précisément intermédiaire entre

x_c et x_p: des mélanges à composition moindre que x_c se comporteront de la même manière. La disparition du ménisque peut donc, lorsqu'il y a mélange insuffisant, se présenter à la place tant de la condensation normale que de la condensation rétrograde. Mais le phénomène serait en tout cas impossible pour les mélanges dont la composition est plus petite que celle du point Q qui correspond au point de contact critique P. Pour ces mélanges, en effet, l'un des points reste du côté des grands volumes: en cas de réduction du volume, ce point devra venir sur la partie moins stable du pli, et il s'opérera donc immédiatement une nouvelle séparation partielle, de sorte que le retard donnera lieu à des anomalies moins frappantes. On doit considérer, en outre, que la différence entre les deux phases est ici beaucoup plus grande.

44. Il est clair que la valeur de cette explication doit pouvoir être contrôlée à l'aide de notre petit agitateur, puisqu'il supprime en grande partie l'influence du retard; mais il est non moins évident que les observations ne seront pas faciles, surtout au voisinage de la température du point de plissement, où la différence des phases est encore si faible. L'essentiel sera donc de maintenir la température parfaitement constante, et pour cela de n'employer l'agitateur qu'avec prudence, vu que son mouvement peut occasionner de petites élévations de température.

On comprend maintenant que mes observations antérieures [1]), faites alors que je n'avais pas encore examiné comment le phénomène doit se passer suivant la théorie, n'aient pas donné tout le cours de la condensation rétrograde, bien que j'eusse déjà constaté, différentes fois, qu'en cas de compression la quantité relative de la phase plus dense commençait par devenir constante, puis diminuait à la suite d'une agitation modérée.

45. Récemment, j'ai répété l'expérience avec un nouveau

---

[1]) *Metingen betreffende het oppervlak van* Van der Waals, etc., p. 27.

mélange, contenant environ $\frac{2}{3}$ d'acide carbonique; et j'ai vu mes prévisions se confirmer pleinement. Le mélange fut préparé avec le plus grand soin (§ § 5, 7), et pour la dessiccation on évita d'employer le chlorure de calcium, de sorte que les gaz ont probablement été très purs. Lorsque durant la compression on n'agitait que peu ou point, on observait entre des limites thermiques déterminées, de 100° à 107° environ, la disparition du ménisque. Une agitation plus active modifiait les phénomènes sous un double rapport: 1° à la disparition du ménisque se substituait son recul, la condensation rétrograde, et 2° les limites de température se rapprochaient.

Au-dessous de 102°, la condensation avait l'allure normale. A 102°,5 l'observation était douteuse, à 103° la condensation rétrograde était déjà perceptible, quoique encore peu distincte. La plus petite compression que le régulateur de pression permît d'appliquer se montra, dans la plupart des cas, déjà suffisante pour amener, contrairement à l'intention, la disparition du ménisque: à cela aura sans doute contribué la légère augmentation de température produite par la compression; du moins, je réussis ordinairement à provoquer d'une manière plus distincte, par expansion, le phénomène inverse. Lors de l'expansion, on voit en effet se former dans la matière un brouillard général, (§ 46) qui en cas de condensation rétrograde se résout en un faible ménisque; celui-ci *s'élève* rapidement, tandis que, en cas de condensation normale, il *s'abaisse*. Bien que, à 103°, les résultats numériques fussent donc plus ou moins incertains, il n'y avait pas à douter de l'existence de la condensation rétrograde.

A 104°, le phénomène se laissait nettement constater, et encore mieux à 105° et à 106°. Alors, toutefois, la quantité maxima du liquide était déjà très petite: pour la température critique on trouva environ 106°,5. Au voisinage de ce point, la différence entre les deux phases était remarquablement grande: la largeur des bandes lumineuses (§ 32) différait notablement et le ménisque était beaucoup plus concave qu'aux

températures inférieures, — l'un et l'autre conforme aux prévisions mentionnées plus haut.

A l'appui de ce qui précède, je rapporterai les résultats des observations faites à 105°. Les volumes sont exprimés en une unité arbitraire, les pressions en atmosphères.

Vol.	Vol. du liquide.	Pression.
117,9	0	73,3
99,6	3,9	77,2
81,2	8,2	81,8
81,0	8,6	81,8
78,6	7,6 [1])	82,4
77,3	4,3	83,1
75,3	4,7	83,3
75,4	2,8	83,5
74,3	2,5	83,8
74,0	0	83,8.

L'allure des volumes et des pressions est passablement régulière, si l'on tient compte de la grande difficulté des observations. La répétition des mesures à la même température, ou à des températures voisines, fit voir que de petites différences de température ont une grande influence sur les chiffres de la seconde colonne, lesquels, par conséquent, ne fournissent pas encore un tableau quantitatif exact de la condensation rétrograde.

Il est à remarquer encore que les limites entre lesquelles le phenomène se laisse voir sont plus étroites que ne l'auraient fait supposer les observations relatives aux mélanges antérieures: ici 4°, là 12° et 8° (§ 39). Si la pureté plus grande du mélange actuel a eu peut-être quelque influence sur ce fait, il est certainement dû aussi, en partie, à l'exactitude avec laquelle a été étudiée, cette fois-ci, la condensation: on

[1]) Dans le Procès-verbal de la séance du 28 juin 1892 de l'Académie des sciences d'Amsterdam, où ces observations furent communiquées par M. le professeur H. Kamerlingh Onnes, on trouve, par suite d'une erreur de copie, le chiffre 11,6, au lieu de 7,6.

a vu en effet (§ § 43, 45) que, par suite du retard, les limites deviennent vers le bas notablement plus larges.

46. Les observations ci-dessus rapportées ne confirment pas seulement l'existence de la *condensation rétrograde*, mais aussi, indirectement, l'explication donnée pour la *disparition du ménisque*. Cette explication trouve encore un appui dans certains phénomènes que d'autres expérimentateurs ont également remarqués et que je rappellerai brièvement. Tel est, en premier lieu, le fait que le ménisque, après avoir disparu à la suite d'une compression, reparaît, en cas d'expansion subséquente, à peu près à la même place où il se trouvait antérieurement. La chose se passe ainsi tant dans les recherches de M. Cailletet [1]) que dans celles d'Andrews [2]). Elle s'explique très bien par la théorie du retard: dans le court intervalle écoulé entre la disparition et le retour du ménisque, le mélange n'a encore fait que peu de progrès (§ 43). En harmonie complète avec cette explication est aussi ce que Andrews rapporte ensuite, au sujet du petit nuage que, lors de l'expansion, il observa avant la réapparition du ménisque. Ce petit nuage se montra sur un espace de quelques millimètres, au voisinage de la place qu'avait occupée le ménisque: là seulement avait donc déjà eu lieu un commencement de mélange. Si la matière avait été homogène, le brouillard se serait naturellement produit, à la suite de l'expansion, sur toute la longueur du tube: c'est ce qui arrivait, effectivement, dans mes expériences, où ensuite, au bout d'un instant, on voyait les gouttelettes liquides se rassembler sur le mercure (§ 45). Quand je ne faisais pas usage de l'agitateur, celui-ci étant laissé immobile sur le mercure, je pouvais reproduire exactement les observations d'Andrews; en même temps, à mesure que l'expansion était appliquée avec plus de ménagement et suivait de plus près la disparition du

---

[1]) *Compt. rend.*, 90.

[2]) *Phil. Trans.*, 178.

ménisque, je constatais que le petit nuage devenait de moins en moins étendu et, dans certains cas, se réduisait à une petite ligne blanche horizontale.

47. Du reste, Andrews donne déjà quelques indications au sujet des limites entre lesquelles peut être observée la disparition; il en est de même de M. Cailletet. MM. Ramsay et Young [1]) ont par hasard laissé échapper la région dans laquelle la condensation rétrograde ou la disparition du ménisque étaient possibles. A 210° la condensation avait, évidemment, l'allure normale. Les deux auteurs écrivent (p. 761): „On increasing the volume slightly the meniscus at the top of the thoroughly mixed liquids was perfectly visible and there was no sign of junction in the body of the liquid". Le ménisque apparaissait donc dans le haut du tube. On lit encore (p. 759): „The volume was then greatly increased, so as to reproduce a separation. On compressing to a small volume no meniscus was visible, owing to the fact that the ether, which had now accumulated at the top of the tube, was above its critical temperature". On ne voit pas très clairement ce qui se passait dans ce cas, mais il n'est pas impossible que, lors de la compression, le ménisque séparant le liquide de la vapeur était devenu plan et avait disparu. On aurait donc ici un nouvel exemple montrant que, en cas de mélange imparfait, il peut y avoir disparition du ménisque au lieu de condensation normale; mais le passage cité ne permet pas de rien affirmer.

L'isotherme suivante, celle de 220°, était située, suivant MM. Ramsay et Young, au-dessus de la température critique. Pour celle-ci ils trouvèrent 219°,5. La partie intéressante du réseau isothermique avait donc échappé à leur attention. On peut douter que 219°,5 ait réellement été la température critique de leur mélange: „At 219°,5 with small volumes, no meniscus was visible, and the substance became clouded on slightly

---

[1]) *Journ. Chem. Soc.*, 51.

increasing volume, presenting the usual appearance of a body at its critical point. On still further increasing volume a permanent meniscus appeared. It appears therefore that 219°,5 is the critical temperature of this particular mixture" (p. 763). Cela n'est pas impossible, mais reste très incertain, aucune indication n'étant donnée au sujet de la quantité de liquide qui se forma lors de l'expansion. S'il y avait encore si distinctement condensation, on serait plutôt tenté de croire que la température critique se trouvait plus haut: l'apparition du nuage ne prouve rien et peut s'observer tout aussi nettement, ou même plus nettement, à quelques degrés au-dessous de la température critique. En ce qui concerne la marche de la condensation à 220°, par conséquent à une température supérieure à celle que les auteurs regardent comme la température critique, nous lisons (p. 762): „the volume was increased and a small quantity of liquid appeared at the bottom of the tube; on still further enlarging the volume this liquid increased and then began to decrease." S'il n'était dit expressément qu'à la suite d'expansion lente „no liquid appeared", on aurait des raisons de croire qu'il y avait eu ici *condensation rétrograde*, ce qui indiquerait de nouveau une température critique supérieure à 220°. Le phénomène du retard ayant toutefois dû jouer un rôle important dans ces expériences, on ne peut en tirer une conclusion certaine.

Les expériences de M. Dewar [1]) fournissent peu de chose pour l'objet que nous avons en vue; ce n'est que pour l'étude du second pli et de la coexistence de trois phases qu'elles pourront peut-être rendre des services. Intéressantes aussi, sous ce rapport, sont les observations de Wroblewski [2]) sur l'air liquide; mais il pense à tort que l'apparition du second ménisque lors de l'expansion produite après la disparition du premier ménisque, et par conséquent la coexistence

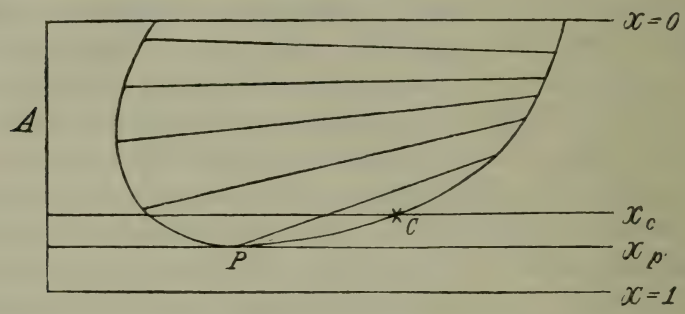
---

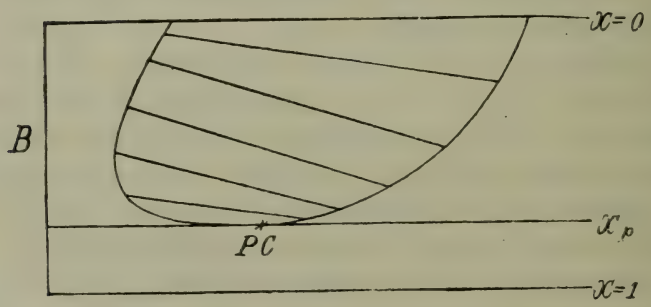
[1]) *Proc. R. S. of L.*, 30.

[2]) *Wied. Ann.*, 26.

de trois phases, est un phénomène nécessaire, et que la non-observation de ce second ménisque est imputable aux observateurs; elle tient, au contraire, aux mélanges étudiés et à la température où cette étude eut lieu.

47*. La forme der premier pli, dont j'ai fait usage ici, en m'appuyant sur le mémoire de M. van der Waals, et qui du reste s'adapte entièrement aux phénomènes observés chez mes mélanges, n'est par la seule, qu'on puisse prévoir. Par exemple, on peut s'imaginer aussi bien, que le point de plissement, au lieu de dévier vers le côté des petits volumes, dans certains cas dévie vers l'autre côté. En étudiant la figure *A*, où le point *C* est le point de plissement en question, on





verra aisément, quels phénomènes auront lieu dans ce cas. Pour les mélanges situés entre x_c et x_p se présentera lors de la compression, non pas une phase liquide, c'est-à-dire

plus dense, mais une phase à volume plus grand, dont la quantité augmentera, atteindra un maximum, puis diminuera jusqu'à disparaître. On pourrait appeler ce mode de condensation: *condensation rétrograde de la seconde espèce.* La figure *B* représente le cas de transition où les points *P* et *C* se sont unis en un point critique, avec la même signification que chez les corps simples.

Ces cas n'ont pas été réalisés jusqu'à ce jour.

Ce ne sont donc pas seulement les lois connues (de Konowalow, etc.) qu'on peut déduire des propriétés de la surface ψ de M. van der Waals, mais aussi des phénomènes nouveaux, qu'on ne pourrait avoir prévu sans la connaître. C'est aussi en étudiant cette surface, qu'on trouve quelques erreurs dans un mémoire de M. Blümcke [1]), dans lequel cet auteur construit la surface $p\ v\ x$. Ainsi la forme de la surface théorique, qui figure dans ce mémoire, est plus compliquée qu'il n'est nécessaire, parce qu'on fait usage d'une ligne isothermique très compliquée, à un degré supérieur à trois [2]), tandis que la théorie de M. van der Waals nous montre, que son équation d'état du troisième degré suffit déjà pour tous les cas, traités par M. Blümcke. Aussi a-t-on supposé, que la pression d'un mélange gazeux, au moment où la deuxième phase liquide commence à se montrer, doit être la pression de la vapeur saturée de la deuxième substance [3]) ce qui n'est pas exact non plus. On n'a pas ici tenu compte de la présence de l'autre substance.

48. De ce qui a été dit plus haut concernant la signification de la température critique des mélanges, il ressort que pour celle-ci la relation ordinaire entre grandeurs critiques et constantes n'existe pas [4]). Un mode de calcul des grandeurs

---

[1]) *Zeitschr. Phys. Chem.* VI, 153 et VIII, 554.

[2]) *l. c.* VI 159, 160. VIII 556.

[3]) *l. c.* VIII 558.

[4]) V. d. Waals, *l. c.*, p. 56.

critiques, tel que celui appliqué par M. Galitzine [1]) au mélange d'Andrews, ne peut donc donner que par hasard des résultats exacts.

La loi de Pawlewski [2]), à savoir que la température critique d'un mélange peut être déduite, au moyen d'une proportion, de celle de ses éléments, ne saurait non plus être regardée comme une loi théorique, bien que pour beaucoup de mélanges elle paraisse se vérifier approximativement. A titre de comparaison, je mets ici en regard les températures critiques observées et calculées pour mes mélanges de chlorure de méthyle et d'acide carbonique.

	Obs.	Calc.
Chlor. de méth.	143,0	143,0
$\frac{3}{4}$	123,0	117,8
$\frac{3}{5}$	106,5	101,8
$\frac{1}{2}$	97,1	90,9
$\frac{1}{4}$	65.4	62,0
$\frac{1}{9}$	46,0	45,1
Ac. carbon.	31,0	31,0

M. Galitzine (*l.c.*) n'a pas non plus trouvé, pour ses mélanges, un accord satisfaisant entre les valeurs observées et calculées.

---

[1]) *Wied. Ann.*, 41, p. 798.
[2]) *Chem. Ber.*, 15.

CHAPITRE V.

Tableaux des expériences.

49. Dans les tableaux ci-dessous on trouve les résultats des déterminations isothermiques : les états homogènes y ont seuls été admis. Les déterminations des points où commence et où finit la condensation ne sont données que sous réserve, n'ayant pas été faites avec une grande précision. Elles sont indiquées par les signes *c. c.* et *f. c.* (commencement et fin de la condensation). Pour le calcul de la moyenne de la dernière colonne, dont la signification ressortira plus loin, il n'a pas été tenu compte de ces deux points. Un astérisque, placé derrière un nombre, marque un grand écart, attribuable à une erreur accidentelle.

A une longueur de 1^{mm} des tubes Cailletet correspond en moyenne, dans les tableaux, un volume de 0,00010 ; les erreurs probables de la lecture ($0^{mm},2$ à $0^{mm},3$) n'ont donc sur les volumes qu'une influence de quelques unités de la dernière décimale.

Aux plus hautes pressions (90 atmosphères) une erreur de lecture de 1 millimètre donne dans le résultat une différence de 0,01, de sorte qu'il y a déjà à prévoir des erreurs pour la première décimale ; au-dessous de 50 atmosphères, il reste encore une erreur possible dans la dernière décimale, erreur qui devient négligeable au-dessous de 20 atmosphères.

Une erreur de 0,1 degré dans la température a, pour les plus grands volumes, une influence appréciable sur la cinquième décimale ; l'influence qu'une pareille erreur de lecture exerce sur les pressions est négligeable en comparaison des erreurs des volumes manométriques.

A. Chlorure de méthyle. $V_0 = 35^{cc},337$.

I. Isotherme 70°.

Temp.	Vol.	Press.	*b*.
69,9	0,06941	15,045	116
—	0,06739	15,405	115
—	0,06547	15,74	115
—	0,06375	16,08	122
—	0,06184	16,42	111
70,0	0,06059	16,59	87 * *c.c.*
—	0,00287	17,6	(146) *f.c.*
			116

II. Isotherme 85°.

84,95	0,06873	16,17	121
—	0,06663	16,565	116
—	0,06407	17,07	112
—	0,06178	17,58	115
—	0,05942	18,10	112
—	0,05703	18,70	116
—	0,05463	19,32	117
—	0,05451	19,36	119
—	0,05222	19,96	114
—	0,04985	20,64	113
—	0,04732	21,45	119
—	0,04501	22,20	116 *c. c.*
—	0,00293	23,9	(137) *f. c.*
			116

III. Isotherme 100°.

Temp.	Vol.	Press.	*b.*
100,05	0,06964	16,94	110 *
99,95	0,06650	17,64	125
—	0,06390	18,23	128
—	0,06081	18,98	131
—	0,05758	19,82	129
—	0,05458	20,72	138 *
—	0,05097	21,78	127
—	0,04714	23,10	127
—	0,04204	25,07	124
—	0,04019	25,87	124
—	0,03869	26,58	126
—	0,03685	27,47	127
100,0	0,03446	28,68	127
99,95	0,03092	30,61	125 *c. c.*
			128

IV. Isotherme 115°.

115,0	0,06833	18,23	128
—	0,06084	20,08	127
—	0,05583	21,53	125
—	0,05159	22,94	126
115,05	0,04699	24,70	129
—	0,04237	26,72	130
115,0	0,03795	28,90	128
115,05	0,03333	31,62	128
115,0	0,02890	33,40	62 *
—	0,02443	38,12	128
—	0,02174	40,46	129 *c. c.*
—	0,00343	42,2	131 *f. c.*
			128

V. Isotherme 130°.

Temp.	Vol.	Press.	*b*.
130,05	0,06795	19,30	129
—	0,06168	20,95	126
—	0,05751	22,22	128
—	0,05237	23,99	126
—	0,04762	25,88	125
—	0,04251	28,28	124
—	0,03650	31,72	126
—	0,03036	36,11	126
—	0,02558	40,16	121
130,15	0,02096	45,07	125
—	0,01415	52,29	121 *c. c.*
—	0,00382	53,9	121 *f. c.*
			126

VI. Isotherme 145°.

145,15	0,06754	20,36	125
145,25	0,06077	22,34	131
—	0,05187	25,50	125
145,2	0,04490	28,63	119
—	0,03857	32,30	123
—	0,03254	36,65	120
145,15	0,02675	42,06	123
—	0,02088	49,05	122
145,25	0,01505	57,87	124
—	0,00984	65,20	123
145,2	0,00495	68,53	120
			123

VII. Isotherme 160°.

Temp.	Vol.	Press.	*b*.
160,2	0,06848	21,06	123
—	0,05771	24,44	121
—	0,04792	28,57	117
—	0,03649	35,70	125
—	0,02762	43,88	120
—	0,01786	58,22	123
			122

VIII. Point critique.

143,0	0,0065—68	64,98

B. Premier mélange $V_0 = 34^{cc},261$.

Proportion de CH_3Cl 0,750.

IX. Isotherme 55°.

Temp.	Vol.	Press.	*b*.
54,9	0,06288	15,91	110
—	0,05869	16,47	23*
			110

X. Isotherme 70°.

69,9	0,06288	17,04	107
—	0,05988	17,71	102
—	0,05616	18,64	103
—	0,04932	20,69	116
			109

XI. Isotherme 85°.

Temp.	Vol.	Press.	*b*.
84,95	0,06258	18,22	99
—	0,04100	25,46	97
—	0,03848	26,77	109
—	0,03731	27,40	110
—	0,03615	28,05	113
—	0,03461	28,79	102
—	0,03320	29,78	114
—	0,03205	30,30	100
—	0,03081	31,22	109
			106

XII Isotherme 100°.

99,75	0,06263	19,32	108
—	0,05447	21,75	108
—	0,04733	24,40	109
—	0,04009	27,835	105
99,7	0,03274	32,36	105
99,6	0,02652	37,48	111
—	0,02425	39,59	108
99,55	0,02118	42,92	111
			108

XIII. Isotherme 115°.

114,85	0,05942	21,34	106
114,9	0,04785	25,65	105
115,0	0,03481	33,21	113
—	0,02318	44,32	109
—	0,01718	52,55	105
—	0,01611	54,80	114
—	0,01291	58,49	96 *
			109

XIV. Isotherme 130°.

Temp.	Vol.	Press.	*b*.
130,05	0,06109	21,95	112
—	0,04696	27,56	108
—	0,03599	34,35	109
—	0,02425	46,38	110
—	0,01633	59.68	108
—	0,01342	71,72	?
—	0,01081	73,23	113
—	0,00736	83,60	118
130,15	0,00564	90,83	119
			112

XV. Isotherme 145°.

145,15	0,06241	22,63	117
—	0,05254	26,36	113
—	0,04248	31,67	111
—	0,03385	38,27	109
—	0,02468	48,90	104
145,1	0,01642	64,93	106
145,15	0,00843	83,20	78 *
			110

XVI. Isotherme 160°.

160,15	0,06260	23,60	124 *
160,2	0,05532	26,34	114
—	0,04477	31,74	110
160,1	0,03542	38,76	107
160,2	0,02779	47,54	118
160,0	0,02067	59,41	109
160,2	0,02056	60,04	117
—	0,01639	69,94	107
160,2	0,01207	84,70	106
160,15	0,01034	92,52	107
			111

XVII. Point critique.

Temp.	Vol.	Press.
123,0	0,0070	77

C. Deuxième mélange. $V_0 = 40^{cc},555$.

Proportion de CH_3Cl 0,5024

XVIII. Isotherme 55°.

Temp.	Vol.	Press.	*b.*
54,7	0,05552	18,51	90
54,9	0,05239	19,49	92
54,7	0,04964	20,36	94
54,9	0,04607	21,64	96
—	0,04209	23,25	98
54,7	0,03856	24,85	99
54,75	0,03552	26,11	68*
			95

XIX. Isotherme 70°.

70,0	0,05537	19,85	100
—	0,04934	21,87	99
70,05	0,04754	22,55	99
69,9	0,04218	24,87	100
70,0	0,03854	26,73	102
69,9	0,03435	29,19	100
—	0,03040	31,93	98
—	0,02645	35,32	103
			100

XX. Isotherme 85°.

Temp.	Vol.	Press.	*b*.
84,9	0,05557	20,92	96
84,85	0,04951	23,08	90*
—	0,04649	24,39	98
—	0,04232	26,39	100
84,75	0,03961	27,84	99
84,85	0,03433	31,25	101
84,75	0,03070	34,07	101
84,85	0,02734	37,13	99
84,95	0,02298	41,98	98
84,75	0,01916	47,31	99
84,85	0,01600	52,60	100
			98

XXI. Isotherme 100°.

100,05	0,05556	22,10	95
100,1	0,04929	24,56	98
100,2	0,04530	26,41	97
100,45	0,04168	28,36	95
100,15	0,03847	30,32	98
100,0	0,03458	33,08	99
100,25	0,03161	35,60	100
100,0	0,02695	40,24	99
99,95	0,02288	45,44	99
100,05	0,01932	51,15	99
100,15	0,01562	58,68	97
100,25	0,01141	69,96	99
			98

XXII. Isotherme 115°.

114,95	0,05460	23,65	103
—	0,04994	25,01	104
115,1	0,04620	27,34	92 *
115,0	0,04220	29,64	102

Temp.	Vol.	Press.	*b.*
—	0,03830	32,18	100
—	0,03427	35,36	102
114,9	0,03044	38,92	100
—	0,02673	43,13	97
114,7	0,02304	48,40	100
115,0	0,01885	56,11	99
—	0,01534	64,63	99
			100

XXIII. Isotherme 130°.

129,15	0,05561	24,37	107
129,3	0,04987	26,84	100
129,05	0,04595	28,88[5]	106
—	0,04294	30,69	109
129,1	0,03824	33,90	103
129,15	0,03464	36,91	104
129,1	0,03009	41,51	102
129,15	0,02699	45,40	103
—	0,02310	51,45	104
129,25	0,01927	59,16	103
—	0,01535	69,54	99
			104

XXIV. Isotherme 145°.

145,25	0,05387	26,32	104
—	0,04625	30,19	102
145,05	0,04235	32,70	108
145,15	0,03867	35,36	100
145,2	0,03440	39,14	99
145,15	0,03163	42,07	100
—	0,02700	47,97	95
—	0,02421	52.52	97
—	0,01901	63,59	96
145,25	0,01490	76,39	96
			99

XXV. Isotherme 160°.

Temp.	Vol.	Press.	*b.*
160,2	0,05529	26,79	98
—	0,04287	33,77	98
—	0,03512	40,37	102
160,1	0,02979	46,47	96
160,2	0,01672	74,61	95
			98

XXVI. Point critique.

97,1	0,0070	83,5

D. Troisième mélange. $V_0 = 39^{cc},129$.

Proportion de CH_3Cl 0,2488.

XXVII. Isotherme 21°,6.

21,65	0,05314	17,54	89
—	0 05047	18,30	86
—	0,04825	19,06	102*
21,85	0,04560	19,905	87
—	0,04454	20,25	80
			85

XXVIII. Isotherme 35°,0.

35,0	0,05251	18,82	84
35,2	0,04635	20,94	87
35,0	0,04337	22,10	87
34,8	0,03913	24,01	87
35,0	0,03578	25,82	90
35,05	0,03146	28,49	87
34,95	0,02867	30,39	80
			86

XXIX Isotherme 55°.

Temp.	Vol.	Press.	*b*.
54,9	0,05292	20,29	79
—	0,04294	24,35	87
54,7	0,03836	26,74	87
—	0,02438	38,20	88
—	0,01950	44,59	87
54,9	0,01600	50,50	88
54,8	0,01474	52,88	85
			86

XXX. Isotherme 70°.

70,1	0,05246	21,68	80
69,8	0,04288	25,89	87
70,0	0,03557	30,37	85
69,95	0,02693	38,08	86
69,9	0,02338	42,50	88
70,0	0,01915	49,15	87
69,8	0,01556	56,61	90
70,1	0,01018	71,19	86
			86

XXXI. Isotherme 100°.

99,95	0,05223	24,23	93
—	0,04243	29,125	79
99,8	0,03550	34,15	86
99,95	0,02856	41,13	84
—	0,02368	48,05	84
99,85	0,02079	53,49	90
99,95	0,01763	60,68	87
—	0,01587	65,56	86
—	0,01123	83,58	87
—	0,00973	91,52	88
			86

XXXII. Isotherme 130°.

Temp.	Vol.	Press.	b.
129,6	0,05336	26,04	89
129,75	0,04653	29,57	87
—	0,04256	32,08	86
129,8	0,03536	37,96	87
—	0,03141	42,12	82
129,75	0,02696	48,16	83
129,95	0,02305	55,19	84
130,0	0,01974	62,80	82
129,75	0,01530	77,03	82
129,9	0,01229	91,63	86
			85

XXXIII. Point critique.

65,4	0,0070	81

XXXIV. Correction du manomètre à air. (§ 20).

Manomètre à air.	Correction.
15	— 0,085
16	— 0,10
17	— 0,11
18	— 0,125
19	— 0,14
20	— 0,155
21	— 0,17
22	— 0,185
23	— 0,20
24	— 0,215
25	— 0,23
26	— 0,25
27	— 0,27
28	— 0,29
29	— 0,31
30	— 0,33

Voir, en outre: Margules, *Wien. Sitzungsber.*, 97.

CHAPITRE VI.

Equations d'état.

50. Cherchons maintenant, en premier lieu, à établir une équation d'état pour le chlorure de méthyle. En admettant la formule de Van der Waals:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT,$$

où R, avec nos unités, a la valeur

$$R = (1 + a)(1 - b)\,\tfrac{1}{273}$$

on trouve, au moyen des valeurs de la température et de la pression critiques,

$$a = 0{,}01546,\ b = 0{,}00297,\ R = 0{,}003709.$$

Le mauvais accord entre la valeur du volume critique (0,0068) et $3b$ frappe au premier coup d'œil. On sait que la relation $v_k = 3b$ n'a jamais été trouvée confirmée par l'expérience, et que l'écart existant est toujours tel que $v_k < 3b$, résultat avec lequel le nôtre est en harmonie [1]). L'isotherme de 145°, qui ne se trouve qu'un peu au-dessus de la température critique, est très propre à contrôler la valeur des constantes. Pour cela, avec les valeurs de a et R, j'ai calculé b au moyen des valeurs observées de p et de v. Il a été trouvé successivement:

$$b = 0{,}00225,\ 230.\ 222,\ 218,\ 224,\ 228,\ 239,\ 253,\ 275,\ 293,\ 273.$$

A partir de la cinquième observation (vol. = 0,03857), la valeur de b croît régulièrement et assez fortement. Le dernier nombre fait seul exception; mais il n'y a pas lieu de s'en étonner, vu que le volume du gaz est descendu à 0,00495, c'est-à-dire au-dessous de la valeur de 2 b; or, au-dessous de cette limite, la formule à constante b cesse d'être applicable, comme il résulte de la manière dont elle a été établie par

---

[1]) Voir, entre autres, A. Nadeschdin, *Exn. Rep.*, 23.

M. Van der Waals. Le b ainsi calculé est beaucoup plus petit que le b déduit des grandeurs critiques; ce n'est que pour le volume 0,00984 que le b calculé diffère peu de 0,00297. Dans le fait, cette observation est aussi la plus voisine du point critique, et c'est une confirmation de l'exactitude des expériences qu'aux deux points en question correspondent à peu près les mêmes valeurs des constantes. Mais on voit, en même temps, que les valeurs déduites du point critique ne peuvent pas représenter les isothermes.

51. Un meilleur accord entre les b calculés s'obtient en prenant une autre valeur pour a. Avec $a = 0{,}0180$ et le même R que ci-dessus, on calcule pour b les valeurs suivantes:

$$b = 0{,}00375,\ 379,\ 368,\ 361,\ 364,\ 363,$$
$$365,\ 371,\ 375,\ 366,\ (302),\ \text{moyenne } 369,$$

qui, à la dernière près, concordent suffisamment; mais maintenant, bien entendu, il n'est plus satisfait aux valeurs critiques. On trouve, en effet:

$$\text{tempér. crit.} = 116^\circ,\ \text{press. crit} = 49 \text{ atmosphères.}$$

Et si, faisant abstraction de ce défaut de concordance, on essaie ensuite de représenter avec les mêmes valeurs de a, b et R les autres isothermes, on n'y réussit plus du tout. On pourrait maintenant calculer pour chaque température un couple de valeurs corrélatives de a et b, et considérer ces valeurs comme les constantes particulières à cette température. Prend-on toutefois, pour a seul ou à la fois pour a et pour b, des valeurs variables avec la température, alors la valeur de R perd sa fixité. (Le calcul ci-dessus des valeurs critiques, dans lequel il a été fait usage de la valeur antérieure de R et de valeurs constantes pour a et b, n'est donc, au fond, pas permis non plus; mais le résultat, à savoir, que le calcul avec les constantes modifiées fournit un point critique complètement faux, reste naturellement acquis). En tout cas, on doit avoir la relation:

$$R = (1 + a_0)(1 - b_0)^{\frac{1}{273}},$$

où a_0 et b_0, c'est-à-dire les valeurs des constantes à 0°, ne sont pas à déduire des expériences. Si la densité du chlorure de méthyle à 0° et 1 atm., à la détermination de laquelle je suis encore occupé en ce moment, était connue, on pourrait trouver R. En désignant par d_0 la densité dans ces conditions, et par d_t la densité théorique du gaz, on a

$$d_0 : d_t = R : \tfrac{1}{273} \quad R = \tfrac{1}{273} \frac{d_0}{d_t}.$$

Mais, quand même R serait connu, la fixation de a et b pour chaque température présenterait une grosse difficulté : ces valeurs ne seraient applicables qu'à l'état gazeux et ne pourraient définir l'état liquide; cela est tellement vrai, ainsi qu'il ressort du résultat obtenu pour les valeurs critiques, qu'au-dessus de 120° les isothermes ne montreraient plus de partie labile, bien que le point critique ne se trouve qu'à 143°. Doit-on, toutefois, déduire a et b exclusivement des grands volumes, alors il reste, comme le font déjà voir les tableaux des § 50 et 51, tant de jeu dans la valeur des constantes, que les inductions relatives à ces mêmes quantités dans les mélanges deviendraient tout à fait incertaines.

52. Comme, en outre, dans certaines applications, il s'agira de faire de l'équation d'état, si possible, usage aussi pour l'état liquide, il vaut mieux employer une forme qui, d'après les résultats obtenus avec d'autres matières, puisse représenter les observations entre des limites plus larges. On sait que la formule de Van der Waals est ici en défaut, ce qui a déjà conduit plusieurs auteurs à y apporter des modifications fondées sur des considérations théoriques [1]), ou à déduire, de nouvelles hypothèses, des équations différentes [2]). Qu'on parte toutefois des hypothèses même les plus simples concernant les

---

[1]) Entre autres: Clausius, *Wied. Ann.*, 9, p. 14; Sarrau, *Compt. rend.*, 101.

[2]) Entre autres: Natanson, *Kinetische Theorie unvollkommener Gase* Inauguraldiss., Dorpat, 1887.

molécules et les actions moléculaires, toujours on se heurte à des difficultés mathématiques non surmontées, de sorte que dans le résultat il reste finalement des constantes sans signification physique, ou des fonctions inconnues. Aussi n'est-il guère surprenant qu'on en soit venu à remplacer les formules plus ou moins théoriques par des formules purement empiriques. M. Thiesen [1]) en a proposé une qui contient les puissances ascendantes de la densité. Une tentative faite pour appliquer cette formule au chlorure de méthyle échoua, parce que le nombre des termes nécessaires devenait trop grand, à la température de 145° presque aussi grand que le nombre des points déterminés.

53. Un accord assez satisfaisant fut obtenu par la formule de Clausius, qui, outre une constante d'attraction, variable avec la température, renferme encore une nouvelle constante de volume. Cette formule s'écrit, comme on sait,

$$\left\{p + \frac{a}{(v+\beta)^2}\right\}(v - b) = R\,T,$$

où β, b et R sont des constantes, tandis que a, au contraire, est une fonction de la température. Dans son premier mémoire, Clausius avait posé la quantité a inversement proportionnelle à la température, et montré que les observations d'Andrews sur l'acide carbonique sont alors assez bien représentées par la formule; plus tard, il choisit une fonction thermique plus générale, qui donnait, entre autres, de bons résultats pour l'éther.

La forme $a = \frac{K}{T}$ fut maintenant mise à l'épreuve pour le chlorure de méthyle. A cet effet, des grandeurs critiques, température et pression, on déduisit K et $b + \beta$ à l'aide des formules connues:

$$\frac{R\,T_k}{8\,p_k} = b + \beta \qquad K = \frac{27}{64}\,\frac{R^2\,T_k^3}{p_k},$$

[1]) *Wied. Ann.*, 24

où l'indice k désigne les grandeurs critiques. A R il fallait attribuer ici une valeur provisoire. Pour déterminer b et β séparément, et aussi pour déterminer R, on fit usage de l'isotherme de 145°. Avec la valeur calculée de K, une valeur arbitraire de β et la valeur provisoire de R on calcula, au moyen des observations, les valeurs de b, puis on fit varier β jusqu'à ce que les b fussent devenus constants et que $b + \beta$ fût à peu près égal à sa valeur calculée. La valeur de R fut alors définitivement fixée à l'aide de la formule

$$\left\{1 + \frac{K}{273\,(1+\beta)^2}\right\}(1 - b) = R\,273,$$

et avec cette nouvelle valeur de R le calcul tout entier fut repris, à partir du commencement.

De cette manière, on trouva finalement les valeurs suivantes:

$$K = 6{,}5586,\ b + \beta = 0{,}00300,\ R = 0{,}003746,$$
$$\beta = 0{,}00175 \text{ et p. c. } b = 0{,}00125.$$

54. En vue de la comparaison à établir avec les résultats des déterminations d'isothermes, on a inscrit dans les tableaux I—VII les valeurs calculées de b. L'accord des valeurs déduites des volumes de vapeur à une même température est très satisfaisant, surtout si l'on prend en considération l'influence qu'ont sur la valeur de b les erreurs de lecture inévitables. Dans les valeurs de b à des températures différentes, une certaine régularité de marche ne saurait être méconnue. Il n'est pas improbable que, sous ce rapport, on pourrait encore obtenir quelque amélioration en modifiant légèrement les constantes et en ne faisant aucun usage direct des données critiques. Cela exigerait toutefois des calculs très longs [1]), dont j'ai cru pouvoir m'abstenir, parce qu'il faudrait y faire intervenir quelques données qui ne sont pas connues exactement, je veux dire les corrections pour les thermomètres à mercure (§ 18) et de celles pour le manomètre à air, surtout aux

---

[1]) Voir, entre autres, Sarrau, *Compt. rend.*, 94.

basses pressions (§ 20). Cette dernière incertitude serait-elle peut-être la cause de la valeur un peu moins élevée de b à 70° et 85°? Pour le moment, la réponse serait difficile. Espérons que bientôt il sera mis fin à l'incertitude résultant du désaccord entre les observations de Regnault et celles de M. Amagat, pour ne parler que de celles-là.

Il semble donc risqué d'affirmer dès à présent que la fonction de la température, a, est pour le chlorure de méthyle, entre les limites des observations, autre que $\frac{K}{T}$; bien que l'expérience acquise avec d'autres matières ait mis hors de doute que cette loi de dépendance n'est pas d'une application absolue.

55. Pour ce qui concerne les points initiaux de la condensation, les valeurs de b qui s'en déduisent concordent bien avec les autres, sauf à 70°, où une erreur accidentelle est à présumer. La même chose peut être dite des points finals à température élevée (130°, 115°), mais, à mesure que la température baisse, en voit la différence augmenter notablement. Les différences sont même beaucoup plus fortes que celles à mettre sur le compte de l'inexactitude des observations. Même la formule de Clausius, avec les constantes communiquées plus haut, ne peut donc pas définir le cours entier des isothermes aux températures peu élevées. Je n'ai pas réussi non plus à modifier les constantes de telle sorte que ce défaut disparaisse.

56. Occupons-nous maintenant des constantes de l'acide carbonique.

Les valeurs données par Clausius sont les suivantes:

$K = 2{,}0935$, $B = 0{,}000977$, $b = 0{,}000843$, $R = 0{,}003688$.

Les valeurs des constantes se rapportent à des lectures manométriques non corrigées [1]), ce qui paraît avoir échappé à M. Galitzine [1]), qui a fait usage des mêmes valeurs,

---

[1]) Clausius, *Wied. Ann.*, 9.

[2]) *Wied. Ann.*, 41.

mais en les tirant d'un mémoire de M. Blümcke. Ce serait un travail long, mais utile, de recalculer ces constantes, la pression étant évaluée en atmosphères. Pour l'acide carbonique il existe toutefois des constantes rapportées à des atmosphères; ce sont celles de M. Sarrau [1]):

$K = 2{,}0920$, $B = 0{,}000949$, $b = 0{,}000866$, $R = 0{,}003663$.

Elles ont été déduites d'observations de M. Amagat sur l'acide carbonique [2]). De la valeur de R, il ressort que M. Sarrau a pris pour unité de volume le volume théorique à 0° et 760^{mm}. Pour ramener ses constantes à mon unité de volume, savoir le volume réel à 0° et 760^{mm}, il faudrait connaître exactement le rapport de ces deux unités. A raison, toutefois, de l'incertitude de différentes données, telles que les poids atomiques, le calcul de ce rapport ne peut être fait avec précision. J'ai obtenu 1,0043, puis, à l'aide de ce nombre, au lieu des constantes de Sarrau:

$K = 2{,}110$, $B = 0{,}000953$, $b = 0{,}000870$, $R = 0{,}003679$.

Calcule-t-on, avec ces nouvelles constantes d'une part et avec celles de Clausius d'autre part, une même isotherme, on trouve des différenees plus fortes qu'on ne l'aurait soupçonné. La réduction des constantes de Sarrau étant incertaine, je me suis servi, pour les calculs (Chap. VII), des valeurs de Clausius et j'ai appliqué aux pressions les corrections d'Amagat.

57. La recherche de formules représentant les phénomènes offerts par les mélanges devient un travail pénible. Le moyen qui nous a permis de trouver pour le chlorure de méthyle des valeurs approchées des constantes, à savoir, l'emploi des données critiques, ne peut être utilisé ici; nous avons, en effet, fait remarquer plus haut (§ 48), que le point critique a chez les mélanges de tout autres propriétés que chez les matières

---

[1]) *Compt. rend.*, 94.

[2]) *Ann. de Chim. et de Phys.* (5), 5, p. 22.

simples, de sorte que pour eux il n'existe pas de relations simples entre les susdites données et les constantes.

Après les résultats que nous en avons obtenus pour le chlorure de méthyle, personne ne s'attendra sans doute à ce que l'equation de Van der Waals puisse être appliquée aux mélanges. Pour un mélange de deux substances la forme de cette équation est la même que pour une substance unique, tandis que les constantes ont la forme suivante [1]:

$$a = a_1 (1 - x)^2 + 2 a_{12} x (1 - x) + a_2 x^2$$
$$b = b_1 (1 - x)^2 + 2 b_{12} x (1 - x) + b_2 x^2.$$

Si ces formules pouvaient être employées, le problème se simplifierait beaucoup et se laisserait ramener à la détermination de deux constantes a_{12} et b_{12}.

Il a déjà été noté précédemment (§ 51), en ce qui concerne les matières simples, que pour chaque température il faudrait déduire une valeur particulière de a et de b; il en serait de même, naturellement, chez les mélanges, et les a_{12} et b_{12} qu'on devrait calculer à l'aide de ces constantes recevraient, elles aussi, pour chaque température des valeurs différentes. Mais le jeu qui subsiste dans les a et b rendrait maintenant impossible l'obtention, pour a_{12} et b_{12}, de valeurs méritant confiance, que, précisément, il s'agirait de dédu re.

58. Prend-on la formule de Clausius, la difficulté se présente que, par l'introduction de la constante β, dépourvue de signification théorique, a a perdu son caractère exclusif de constante d'attraction, et que, par conséquent, il n'existe plus nécessairement une relation semblable à celle dont il a été question au § précédent; et comment en sera-t-il de b et de β pour les mélanges? On serait peut-être tenté de croire que les relations inconnues entre a et a_1 et a_2, entre β et β_1 et β_2, entre b et b_1 et b_2, pourraient être déduites des constantes calculées; mais quiconque a exécuté lui-même des cal-

---

[1]) Lorentz, *Wied. Ann.*, 12.

culs du genre dont il s'agit, reconnaîtra que cela serait impossible, parce qu'on peut toujours compenser des modifications d'une des constantes par un changement correspondant des autres. Les valeurs finales restent donc toujours incertaines, à moins qu'on n'ait des relations déterminées, auxquelles les constantes doivent satisfaire, ce qui n'est pas le cas ici. Des déductions ne seraient possibles que si la formule de Clausius avait elle-même une base théorique, tant pour les matières simples que pour les mélanges. Cette base, M. Galitzine a récemment essayé de la lui donner [1]), mais la manière dont il obtient la forme de Clausius paraît prêter çà et là à objection du point de vue théorique et trahit clairement le but, fixé d'avance, vers lequel tend le raisonnement Les formes données pour un mélange ont en outre, au point de vue pratique, l'inconvénient que, combinées en une seule équation d'état, elles fournissent une expression passablement compliquée. Il n'y aurait pas là de quoi nous effrayer, si la déduction était théoriquement exacte; car il n'est nullement nécessaire, à priori, que la manière dont se comporte un mélange puisse être représentée par une formule aussi simple que celle qui convient aux éléments. En présence, toutefois, de l'insuffisance du fondement théorique, je crois pouvoir choisir une forme aussi simple que possible: les constantes sont alors dépourvues de caractère physique et les formules restent purement empiriques.

59. Eu égard à la remarque ci-dessus (§ 58), concernant le jeu qui existe dans les constantes, je résolus maintenant à priori de choisir les R entre R_1 (CH_3Cl) et R_2 (CO_2), proportionnellement à la composition, et de même les b entre b_1 et b_2, puis de chercher des α et des β qui, avec les b et les R adoptés, pussent définir les isothermes. Que les R doivent réellement être pris de cette manière entre les deux autres, cela est incertain et ne pourra se vérifier que par les

---

[1]) *Wied. Ann.*, 14.

déterminations, déjà mentionnées plus haut, de la densité à 0° et 1 atmosphère. Quant à la proportionnalité des b, tout ce qu'il y a à dire en sa faveur, c'est qu'avec elle j'ai mieux réussi à trouver de bonnes valeurs pour β et a, que je ne suis parvenu réciproquement à deduire, par exemple de valeurs proportionnelles de β, des b et des a satisfaisants.

Dans le choix des b pour les mélanges, je me suis laissé guider par une valeur trop petite du b relatif à l'acide carbonique. La valeur de Clausius ne pouvait être employée (§ 56), et un examen préliminaire du sens dans lequel elle devait être modifiée m'avait fait adopter un chiffre trop faible : les constantes de Sarrau montrent que la valeur donnée à b par Clausius est elle-même encore trop petite. De la même manière une valeur trop grande avait été adoptée pour R. Il en résulte que la proportionnalité des b et des R s'est trouvée rompue ; mais cela est de peu d'importance, vu qu'ici il s'agit seulement de trouver des formules pouvant représenter les isothermes. Ces formules ne doivent donc être considérées que comme provisoires La raison qui m'a décidé à les établir, sans plus tarder, c'est que, pour les calculs du Chapitre VII, j'aimais mieux me servir de formules que d'une interpolation graphique ; celle-ci, à cause du nombre modéré des points qui doivent tomber sur les isothermes, paraît beaucoup plus incertaine. Cela ressort déjà du fait que, à l'aide des formules trouvées, je découvris de petites erreurs de calcul, qui avaient échappé à mon attention lors du tracé des isothermes graphiques. Pour le calcul de ψ (Chap. VIII), les formules sont d'ailleurs absolument nécessaires.

60. Le second mélange est le seul où l'on ait pu se servir pour a de la forme $\frac{K}{T}$; à cet effet, β devait prendre une valeur relativement grande, de sorte que le passage régulier entre les β des mélanges et ceux des éléments se trouve rompu. La représentation des isothermes du premier et du troisième mélange exige pour α une fonction thermique un peu diffé-

rente. Les a ne satisfont que par approximation à la relation $\frac{K}{T}$. Ci-dessous on trouvera donc, outre la valeur de K pour les trois mélanges, les valeurs corrigées de a, à chaque température, pour le premier et le troisième mélange. Dans les calculs, il doit naturellement être fait usage de ces dernières valeurs. Une forme déterminée pour la fonction $\alpha = f(T)$ n'a pas été cherchée. Avec les constantes en question on a calculé les différentes valeurs de b qui sont consignées dans les tableaux. Pour le premier mélange il existe parfois des différences un peu plus fortes entre les b. Il n'est pas impossible que, pour les premières isothermes dans la détermination desquelles on fit usage du petit agitateur, spécialement pour l'isotherme de 85°, les lectures aient eu lieu trop tôt et que, par suite, de petites différences de température aient eu de l'influence.

Les constantes des mélanges sont les suivantes:

	K	β	b	R
Chlorure de méthyle	6,559	0,00175	0,00125	0,003746
Premier mélange $\frac{3}{4}$ CH_3Cl	(4,92)	0,00138	0,00110	0,003731
Deuxième „ $\frac{1}{2}$ „	4,010	0,00163	0,00098	0,003717
Troisième „ $\frac{1}{4}$ „	(2,86)	0,00117	0,00085	0,003702
Acide carbonique	2,110	0,00095	0,00087	0,003679

Les valeurs des constantes d'attraction a pour le premier et le troisième mélange, avec lesquelles ont été calculés les b, se trouvent dans les deux tableaux suivants:

Premier mélange.		Troisième mélange.	
Temp.	a	Temp.	a
55°	0,01608	21°,75	0,009843
70°	0,01511	35°	0,009339
85°	0,01421	55°	0,008770
100°	0,01340	70°	0,008387
115°	0,01280	100°	0,007669
130°	0,01220	130°	0,007036
145°	0,01162		
160°	0,01124		

61. Après ce qui a été dit plus haut de la signification des constantes, spécialement de la valeur de β, qui n'a pu être prise proportionnelle à la composition, il est évident que les K ne sont plus bien comparables. Admettons, toutefois, pour un instant, qu'il puisse encore exister entre les K la même relation qui dans la formule de Van der Waals existe entre les a (§ 57), et, au moyen des K, calculons les K_{12} des trois mélanges (avec une signification analogue à celle de a_{12} dans le § cité); nous trouvons alors:

$$\tfrac{3}{4} : 2{,}93, \qquad \tfrac{1}{2} : 3{,}69, \qquad \tfrac{1}{4} : 3{,}39.$$

Le défaut d'accord de ces valeurs n'a rien d'étonnant et prouve que la formule n'est réellement pas applicable, ce qui doit être attribué surtout à l'influence de β.

62. Au sujet des R, il est encore à remarquer que pour le premier et le troisième mélange la relation entre R et les autres constantes, à 0°, ne peut être mise à l'épreuve, parce que a est inconnue comme fonction de la température; pour le second mélange, en admettant que $a = \frac{K}{T}$ persiste jusqu'à 0°, nous trouvons $R = 0{,}003713$, ce qui ne diffère que de 0,001 de la valeur adoptée.

63. Le seul auteur, outre M. Galitzine (§ 58), qui à ma connaissance ait établi pour un mélange une équation d'état, est M. Margules[1]). Il a réussi à représenter par l'équation de Clausius les observations d'Andrews sur le mélange 3 CO_2 et 4 N_2. Voici les valeurs qu'il a calculées pour les constantes du mélange, mises à côté de celles relatives à l'acide carbonique et à l'azote [2]).

	K	β	b	R
Azote	0,4464	0,000263	0,00136	0,003663
Mélange	0,953	0,00015	0,00140	0,003674
Ac. carbonique	2,110	0,00095	0,00087	0,003679

[1]) *Wien. Sitz. Ber.*, T. 97.

[2]) Sarrau, *Compt. rend.*, 94.

Il est impossible de découvrir ici la moindre régularité; le b et le β du mélange se trouvent en dehors des valeurs que ces mêmes grandeurs ont chez les éléments.

CHAPITRE VII.

Application des équations.

64. Voulant me faire quelque idée de l'influence du mélange sur différentes grandeurs expérimentales, j'ai calculé: l'écart à la loi de Dalton et l'accroissement de pression auxquels donne lieu le mélange des éléments.

Pour apprendre à connaître ces variations entre des limites qui ne fussent pas trop étroites, il fallait faire usage des équations d'état en dehors du champ des observations qui ont servi à les établir. Cette extrapolation ne fut appliquée que du côté des grands volumes, et était donc sans grand danger. Néanmoins, si les résultats diffèrent certainement peu des valeurs vraies, ils ne sont pas absolument exacts.

Les calculs concernant la loi de Dalton n'ont pas besoin d'éclaircissement ultérieur. Plusieurs points, tant chez les mélanges que chez le chlorure de méthyle, tombent sur la partie théorique des isothermes; les valeurs, dans le calcul desquelles interviennent de pareils points, sont soulignées dans le tableau suivant. Si pour les points en question j'avais pris, au lieu de la pression théorique, la pression de la vapeur saturée, les écarts trouvés auraient naturellement été différents.

Pour le changement de pression en cas de mélange, on a calculé d'abord les volumes de CO_2 et de $CH_3\,Cl$ à pression égale, puis la pression du mélange sous un volume égal à la somme des volumes partiels.

Il convient de remarquer que dans toutes ces considérations l'écart à la loi de Dalton et le changement de pression, tels qu'ils sont à 1 atmosphère, ont été négligés, parce que les observations qui y ont rapport ne sont pas encore terminées.

L'ordre de grandeur de ces quantités peut être inféré des déterminations faites sur d'autres mélanges dans les mêmes conditions [1]). On reconnaît ainsi que l'erreur possible est très petite par rapport aux écarts trouvés, et qu'elle ne pourrait donc modifier sensiblement les résultats.

65. Ecart à la loi de Dalton.

Vol.	Mél.	T. 433.0		403,3		373,0		343,0	
		p.	Δ	*p.*	Δ	*p.*	Δ	*p.*	Δ
0,015	¾	74,43	—5,9	62,8	—6,8	50,0	—8,9[5]	35,7	—11,7
	½	81,14	—9,1	71,3	—9,9	60,0	—11,9	48,8	—13,2
	¼	——		78,5	—7,4	68,3	—8,8	57,7	—10,4
0,030	¾	44,5	—1,6	39,7	—2,0	34,5	—2,6	28,93	—3,35
	½	46,2	—2,9	41,8	—3,2	37,0	—3,7	32,31	—4,10
	¼	——		43,9	—2,1	39,5	—2,5	34,94	—2,96
0,045	¾	31.58	—0,78	28,59	—0,96	25,46	—1,22	22,13	—1,55
	½	32,30	—1,38	29,50	—1,52	26,55	—1,78	23,62	—1,95
	¼	——		30,50	—0,93	27,69	—1,16	24,83	—1,36
0,060	¾	24,46	—0,46	22,30	—0.56	20,06	—0,70	17,72	—0,90
	½	24,83	—0,81	22,79	—0,89	20,66	—1,04	18,55	—1,14
	¼	——		23,35	—0,55	21,30	—0,66	19,23	—0,78

$$\Delta = p - (p_1 + p_2).$$

Δ est partout négatif; on sait que des valeurs positives de Δ ne se présentent généralement qu'à des pressions très élevées [2]). Il augmente à mesure que diminue le volume et à mesure que diminue la température. Cela aussi est conforme au résultat obtenu par Andrews Des trois mélanges spécifiés dans le tableau, c'est pour le mélange ½ que Δ a, sans exception, la plus grande valeur. A une température élevée et sous de petits volumes, le maximum de l'écart paraît se trouver

[1]) Voir, entre autres, Braun, *Wied. Ann.*, 34.

[2]) Pour les calculs sur les expériences d'Andrews, *Phil. Trans.*, 178, comparez Margules, *Wien. Sitz. Ber.*, 97; Galitzine, *Wied. Ann.*, 41 Voir aussi Ramsay et Young, *Journ. Chem. Soc.*, 51.

chez un mélange pour lequel x est un peu moindre que $\frac{1}{2}$; là, en effet, les écarts sont plus grands pour le mélange $\frac{1}{4}$ que pour le mélange $\frac{3}{4}$. A mesure que la température décroît et que le volume augmente, le maximum vient correspondre à un mélange $> \frac{1}{2}$.

Changement de pression en cas de mélange.

Atmosph.	Mél.	T. 433.0	403,0	373,0	343,0
10	$\frac{3}{4}$	10,06	10,07	10,08	10,08
	$\frac{1}{2}$	10,04	10,05	10,07	10,10
	$\frac{1}{4}$	—	10,06	10,07	10,09
30	$\frac{3}{4}$	30,67	30,85	31,20	—
	$\frac{1}{2}$	30,56	30,81	31,25	—
	$\frac{1}{4}$	—	30,78	31,06	—
50	$\frac{3}{4}$	52,4	54,4	—	—
	$\frac{1}{2}$	52,1	54,3	—	—
	$\frac{1}{4}$	—	53,1	—	—

Dans ce tableau on n'a admis que des points où il s'agit d'un mélange réel à l'état de vapeur; pas de points, par conséquent, situés sur les isothermes théoriques. Les valeurs paraissent distribuées assez irrégulièrement. L'influence de la température et celle de la pression sont seules nettement accusées.

On voit que le changement est partout une augmentation de pression, ce qui est en parfait accord avec le résultat de l'observation directe (§ 31). Des résultats analogues ont été obtenus, pour leurs mélanges, par Andrews [1]) et, suivant une autre voie, par M. Braun [2]).

---

[1]) Voir Margules *Wien. Sitz. Ber.*, 97.

[2]) *Wied. Ann.*, 34.

CHAPITRE VIII.

La surface ψ.

66. Une des applications les plus intéressantes que l'on puisse faire de l'équation d'état d'une matière, c'est d'en déduire la tension de vapeur maxima et les volumes spécifiques de la vapeur saturée et du liquide. Cette déduction peut avoir lieu de différentes manières, par calcul et graphiquement; toutes ces manières conduisent d'ailleurs, naturellement, au même résultat. Ainsi, par exemple, on peut faire usage de l'énergie libre, qui est facile à déduire de l'équation d'état; si on la représente graphiquement, une bitangente fera connaître la pression et les volumes demandés. L'équation que nous avons trouvée pour le chlorure de méthyle ne représentant pas bien les volumes liquides à basses températures, on ne peut espérer d'obtenir à ces températures un accord très satisfaisant entre l'observation et la théorie. Pour citer un exemple, je trouve à 100° une tension maxima d'environ $29^{\text{atm.}},1$, tandis que les observations donnent 30,6 atmosphères. Aux températures élevées, seulement, il pourra y avoir concordance suffisante.

67. Ce que la courbe ψ est pour une matière unique, la surface ψ (§ 2) l'est pour un mélange de deux matières. La construction de cette surface demande nécessairement la connaissance des équations d'état; mais, ainsi qu'on l'a vu, les expressions déduites au Chap. VI se sont finalement réduites à n'être guère que des formules empiriques, qui en outre ne représentent plus suffisamment les plus petits volumes observés; la construction de la surface ψ, dans sa vraie conformation, n'est donc pas possible avec ces formules. Pourtant, à l'aide des cinq lignes ψ relatives aux deux matières et aux trois mélanges, on peut dès à présent déterminer avec un certain degré d'approximation la forme de la surface et la situation des plis aux différentes températures, et par conséquent déduire aussi des valeurs grossièrement approchées pour le volume et la composition de la vapeur et du liquide coexis-

tants. Les calculs nécessaires à cet effet sont déjà en partie exécutés; une grande difficulté est offerte par l'interpolation entre les différents mélanges, vu qu'on ne connaît pas la manière dont K et β varient avec x. Il est donc très désirable que les observations soient complétées par l'étude de mélanges intermédiaires. Pour le moment, les résultats numériques sont encore incertains; ce n'est que plus tard qu'ils pourront être arrêtés définitivement.

On voit aisément combien il importe de connaître, fût-ce approximativement, la forme de la vraie surface ψ pour les deux matières. Tout d'abord, il serait très intéressant avant même qu'ait eu lieu la moindre détermination de la densité et de la composition des phases coexistantes, de retrouver dans la forme de la surface l'allure caractéristique de la courbe binodale et la situation du point de plissement du premier pli, telles qu'elles ont été admises par M. Van der Waals et qui ont été entièrement confirmés par mes observations des phénomènes de condensation et de l'état critique des mélanges (Chap. IV). En outre, pour le choix des mélanges et des tubes avec lesquels doit être continuée l'étude, spécialement celle des états de séparation, on pourra se laisser guider par la forme caractéristique de la surface. L'approximation jusqu'ici obtenue dans les équations, et par conséquent aussi à l'égard de la surface ψ, est déjà suffisante pour cet objet, ainsi que pour d'autres questions analogues.

J'ai à remplir le devoir agréable de remercier ici M. le professeur Kamerlingh Onnes, directeur du laboratoire de physique de Leide où ces expériences ont été exécutées, de l'intérêt qu'il a pris à mon travail, de ses encouragements et de ses conseils.

APPENDICE.

Récemment j'ai déterminé le coëfficient de dilatation du chlorure de méthyle et j'ai trouvé :

0.003832 entre 0° et 100°
0.00385 entre 0° et 20°,

tandis qu'antérieurement (§ 19 et § 26) j'avais admis la valeur 0.00371. En introduisant cette nouvelle valeur et comme unité de pression une atmosphère (§ 19 note) je trouve au lieu des unités de volume, qui ont été données dans les tableaux (Chap. V), les unités suivantes:

	V_0
CH_3Cl	35.235 *ccm.*
1er mélange	34.199 „
2me „	40.506 „
3me „	39.101 „

Au lieu du tableau du § 60 on a maintenant:

	K	β	b	R
CH_3Cl	6.597	0.00175	0.00125	0.003757
1er mélange	(4.94)	0.00138	0.00110	0.003738
2me „	4.020	0.00163	0.00098	0.003721
3me „	(2.86)	0.00117	0.00085	0.003705
CO_2	2.110	0.00095	0.00087	0.003679

Les deux autres tableaux du même paragraphe subiront des modification analogues. Ces nouvelles constantes naturellement représentent aussi bien les isothermes aux volumes modifiés, que les constantes du § 60 représentent les isothermes originales.

Quant aux constantes du chlorure de méthyle il y a encore à remarquer que le volume du gaz à 0° et une atmosphère ne satisfait plus à la formule déduite, c. à. d. que les constantes nouvelles K, β, b, et R ne satisfont plus à la relation du § 53, comme était le cas avec les constantes antérieures. En tâchant de remédier à cet inconvénient j'ai trouvé pour le

chlorure de méthyle les valeurs suivantes, qui satisfont aussi bien à l'état critique (§ 53) qu'à la relation indiquée.

$$K = 6.555 \qquad b + \beta = 0.00300 \qquad R = 0.003745$$
$$\beta = 0.00160 \qquad b = 0.00140.$$

Les b calculés des isothermes au moyen de ces valeurs de K, R et β se trouvent entre 0.00135 et 0.00145 et s'accordent presqu'aussi bien entre eux que les b des tableaux I—VII.

De cette formule on peut enfin déduire la valeur du coefficient de dilatation entre 0° et 100°, on obtient: 0.003813, montrant un accord passable avec la valeur observée 0.003832. La différence nous avertit de ne pas extrapoler à 100°, au moyen de la formule donnée, jusqu' au volume = 1.

LE PRINCIPE DU CONDUCTEUR COMMUN

PAR

TH. W. ENGELMANN.

Lorsque plusieurs conducteurs linéaires fermés, dans lesquels circulent des courants, se touchent en un seul point, le courant dans chacun d'eux est, comme on sait, le même que si aucun contact n'avait lieu. Théoriquement, cette propriété n'existe que dans le cas où il n'y a qu'un seul point de contact ; — dans la pratique, le contact peut avoir lieu sur une certaine étendue, pourvu que la résistance du conducteur commun soit insensible par rapport à celle de chacun des circuits.

Cette propriété, qu'on pourrait appeler le principe du conducteur commun, trouve souvent des applications utiles, lorsqu'il s'agit de fermer simultanément ou successivement plusieurs circuits, dans chacun desquels on veut faire varier le courant, indépendamment de celui des autres circuits.

Nous nous proposons de considérer ici quelques-unes des applications qui offrent un intérêt spécial pour le physiologiste.

I. Interruption et fermeture absolument simultanées de plusieurs circuits.

Soient donnés n circuits se touchant en deux points a et b (Fig. 1). Désignons par $E_1, E_2 \ldots E_n$ les forces électromotrices, par r_1, $r_2 \ldots r_n$ les résistances des circuits. Les points

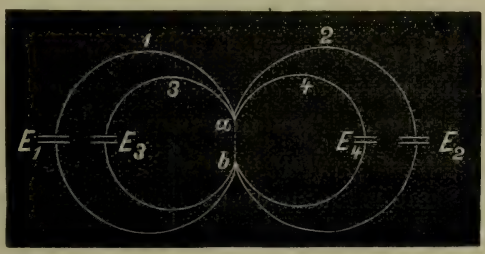


Fig. 1.

a et b peuvent être réunis par un conducteur commun, dont la résistance est insensible par rapport à $r_1, r_2 \ldots r_n$.

Lorsque le conducteur $a\,b$ est interrompu, chacun des autres conducteurs sera, en général, parcouru par un courant, dont l'intensité, J_1, $J_2 \ldots . J_n$, dépendra de toutes les valeurs E et r et pourra être calculée d'après les règles connues.

Le conducteur commun étant fermé on aura simplement:

$$J_1 = \frac{E_1}{r_1}, \quad J_2 = \frac{E_2}{r_2}, \ldots . J_n = \frac{E_n}{r_n}.$$

La différence entre ces valeurs et celles obtenues précédemment fournit pour chaque circuit la variation produite par la fermeture de $a\,b$.

1. Un cas particulièrement important et fréquent est celui où la variation doit partir de zéro, de sorte que, avant la fermeture de $a\,b$, il n'existe de courant dans aucun des conducteurs du système. L'application de notre principe réalise cette condition, si les forces électromotrices de tous les circuits sont égales et toutes dirigées soit vers a, soit vers b.

On a alors, lorsque $a\,b$ est ouvert,

$$J_1 = J_2 = \ldots J_n = 0 \ldots \ldots \ldots \quad (1)$$

La fermeture de $a\,b$ produit maintenant des variations ΔJ positives et partant de zéro, dont les valeurs, dans chaque circuit, sont inversement proportionnelles aux résistances et indépendantes des variations dans les autres circuits, savoir:

$$\Delta J_1 = \frac{E}{r_1}, \quad \Delta J_2 = \frac{E}{r_2} \ldots . \Delta J_n = \frac{E}{r_n} \ldots . \quad (2)$$

L'application ne peut présenter de difficultés que pour des sources électromotrices inconstantes. Les sources constantes, de force quelconque, peuvent toujours, au moyen de dérivations, être compensées jusqu'à certaine valeur demandée.

Comme le courant doit être nul dans tous les circuits en même temps, il suffira, pour constater l'absence de courant dans chacun d'eux, d'intercaler dans l'un de ces circuits soit

directement, soit en dérivation, un rhéoscope suffisamment sensible.

2. Pour produire des variations négatives de grandeurs données et faisant descendre le courant jusqu'à zéro, la disposition doit être telle que dans le circuit, où l'on veut produire la variation, il ne se trouve pas de force électromotrice. Si, avant de fermer ab, l'intensité dans ce circuit est $J = \frac{e}{r}$, e désignant la différence de potentiel entre a et b et r la résistance du circuit, la fermeture de ab, en faisant descendre le courant à zéro, produira la variation $\Delta J = -\frac{e}{r}$.

La même manipulation peut évidemment produire simultanément dans plusieurs circuits des variations négatives, faisant descendre le courant jusqu'à zéro, et de valeurs arbitraires, parce qu'on peut régler à volonté chacune des intensités J.

3. Si le courant doit baisser, non pas jusqu'à zéro, mais jusqu'à une valeur donnée J_1, on n'a qu'à introduire dans le circuit désigné, de résistance r_n, une force électromotrice E_n, telle que $J_1 = \frac{E_n}{r_n}$.

4. Si, dans la disposition de la figure 1, il n'y a que deux circuits 1 et 2, dont un seul, par exemple le circuit 1, contient une force électromotrice, l'intensité, avant la fermeture de ab, sera

$$J_1 = J_2 = \frac{E_1}{r_1 + r_2}.$$

La fermeture de ab causera dans le circuit 1 une variation positive:

$$\Delta J_1 = \frac{E_1}{r_1} - \frac{E_1}{r_1 + r_2}$$

ou, en posant $\frac{r_2}{r_1} = n$,

$$\Delta J_1 = n J_2 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

La variation négative simultanée dans le circuit 2 sera:

$$\Delta J_2 = \frac{E_1}{r_1 + r_2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (4)$$

Si les variations ΔJ_1 et ΔJ_2, de signes contraires, doivent être en même temps d'égale grandeur, on n'a qu'à faire $r_1 = r_2$. On a alors:

$$\Delta J_1 = -\Delta J_2 = J \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (5)$$

5 Il arrive souvent que les circuits 1 et 2 communiquent encore par quelque conducteur. C'est ce qui a lieu, par exemple, lorsque les courants 1 et 2 traversent des parties différentes d'un même conducteur, comme il arrive dans des expériences sur l'excitation simultanée de divers endroits d'un même appareil neuro-musculaire, ou bien dans la polarisation ou dans l'excitation électrique de quelque partie du corps avec dérivation simultanée de ses courants propres.

Ici il importe surtout de savoir dans quelles conditions le conducteur 3, — nous le désignerons comme conducteur de communication, — n'est pas parcouru par un courant tandis que des courants passent par 1 et 4. [1])

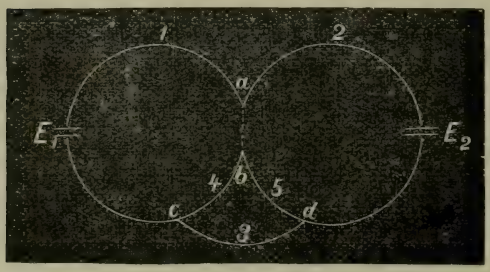


Fig. 2.

Désignons, dans la figure 2, par le chiffre 1 la partie $a\,E_1\,c$, les parties: $a\,E_2\,d$ par 2, cd par 3, cb par 4, db par 5, les résistances et les intensités des courants, respectivement, par $r_1, r_2, \ldots r_5$, $J_1, J_2, \ldots J_5$; alors on a, ab étant ouvert,

$$J_3 = \frac{(E_1+E_2)(r_4+r_5)}{(r_1+r_2)(r_4+r_5)+(r_1+r_2)\,r_3+(r_4+r_5)\,r_3} \quad \ldots \quad (6)$$

Lorsque ab est fermé, les théorèmes de Kirchhoff donnent:

$$J_3 = \frac{E_1\,r_4\,(r_2+r_5)+E_2\,r_5\,(r_1+r_4)}{(r_1\,r_4+r_1\,r_3+r_3\,r_4)(r_2+r_5)+r_2 r_5(r_1+r_4)} \quad \ldots \quad (7)$$

---

[1]) On n'a pas besoin d'avoir égard aux courants qui pourraient passer par 3, par suite d'électrotonus ou de polarisation dite nucléaire.

La condition que J_3 est nulle dans les deux cas peut être satisfaite:

α) en général, pour des valeurs quelconques de E_1 et de E_2, lorsque r_4 et r_5 sont très faibles par rapport à r_3, ce qu'on peut obtenir presque toujours d'une manière suffisante;

β) lorsque $E_1 = -E_2$ et que r_1, r_2, r_4 et r_5 satisfont à la condition $\frac{r_1}{r_4} = \frac{r_2}{r_5}$ du pont de Wheatstone.

En effet, ab étant ouvert, les deux forces électromotrices dirigées vers a se compensent et le courant est nul dans tous les conducteurs,

et ab étant fermé, J_3 est nul si $\frac{r_1}{r_4}$ est égal à $\frac{r_2}{r_5}$, parce que, alors, on a aussi: $r_4 (r_2 + r_5) = r_5 (r_1 + r_4)$, ce qui, avec $E_1 = -E_2$, fait évanouir le numérateur de (7). [1])

Le réglage des résistances peut être obtenu dans ce cas comme dans tous ceux des méthodes de compensation, au moyen du rhéostat à plaques de charbon que j'ai décrit sous la dénomination de „rhéostat à vis." [2])

II. Fermeture successive de plusieurs courants.

Le principe du conducteur commun peut trouver une application notablement plus étendue, si l'on s'en sert pour fermer successivement plusieurs circuits.

---

[1]) On peut ramener ce cas à celui du pont de Wheatstone en faisant usage d'un des corollaires que M. Bosscha a déduits des lois de Kirchhoff, c'est-à-dire en introduisant dans les trois conducteurs 1, 2, et ab_1 qui se recontrent au point a, trois forces électromotrices égales et de même direction par rapport à ce point, ce qui ne change rien aux intensités dans les divers conducteurs du système. En faisant ces forces égales à E_1 et E_2 et dirigées en sens contraire, les forces électromotrices en 1 et 2 s'évanouiront et il ne restera que celle en E. On voit facilement que le système se réduit alors à la combinaison de Wheatsone, le conducteur 3 constituant le pont.

[1]) *Archives néerl.* Tome XXII, p. 145.

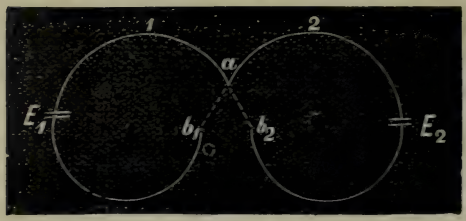


Fig. 3.

La disposition générale de l'expérience est alors représentée par la figure 3. Le point a peut être mis en communication conductrice soit avec b_1, soit avec b_2. Pour des valeurs quelconques de E_1 et E_2, de r_1 et r_2, on aura:

ab_1 et ab_2 étant ouverts: $J_1 = 0, \quad J_2 = 0$

ab_1 fermé, ab_2 ouvert: $J_2 = \frac{E_1}{r_1}, \quad J_2 = 0$

ab_1 et ab_2 fermés: $J_1 = \frac{E_1}{r_1}, \quad J_2 = \frac{E_2}{r_2}$

ab_1 ouvert, ab_2 fermé: $J_1 = 0, \quad J_2 = \frac{E_2}{r_2}$.

On peut donc, dans tous les cas, considérer les circuits comme isolés l'un par rapport à l'autre. Nous supposons que l'on n'a pas à avoir égard aux actions unipolaires.

Parmi les nombreuses applications que peut trouver cette disposition, nous considérons plus particulièrement les suivantes.

1. On veut produire, successivement dans la même partie d'un circuit, deux courants ou deux variations de courant dont la grandeur et la direction peuvent être réglées à volonté, pour chacune des deux indépendamment de l'autre.

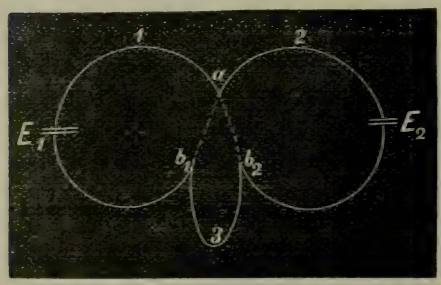


Fig. 4.

La solution de ce problème est exigée, entre autres, lorsqu'on veut traiter d'une manière générale la sommation ou l'interférence des excitations produites par des coups de courant ou par des courants d'induction.

a). Les courants doivent être de sens contraire. Dans

ce cas, la partie du conducteur dans laquelle on veut produire les deux variations doit relier les points de contact b_1 et b_5. On a maintenant:

1) ab_1 et ab_2 ouverts:

$$J_3 = \frac{E_1 + E_2}{r_1 + r_2 + r_3} = J_1 = J_2;$$

2) ab_1 fermé, ab_2 ouvert:

$$J_3 = \frac{E_2}{r_2 + r_3},\ J_1 = \frac{E_1}{r_1},\ J_2 = J_3;$$

3) ab_1 et ab_2 fermés:

$$J_3 = 0,\ J_1 = \frac{E_1}{r_1},\ J_2 = \frac{E_2}{r_2};$$

4) ab_1 ouvert, ab_2 fermé:

$$J_3 = \frac{E_1}{r_1 + r_3},\ J_1 = J_3,\ J_2 = \frac{E_2}{r_2}.$$

Pour faire partir de zéro, dans la branche 3, les deux variations du courant, il suffit, de même que dans le cas I, 1, de faire

$$E_2 = -E_1.$$

b) Les courants doivent être de même sens.

Dans ce cas, on n'a besoin que d'une seule source électromotrice, dont l'un des pôles doit être relié au point *a*, l'autre, au moyen du conducteur *cd* (fig. 5) qui doit être parcouru par le courant, avec b_1 et b_2. On peut encore intercaler ce conducteur entre *E* et *a*. Les intensités absolues ou relatives des deux courants peuvent être réglées par un choix approprié des résistances de b_1d et de b_2d.

Par ce moyen on peut aussi, au lieu de deux coups de courant séparés, produire un courant à variations brusques répétées, en faisant en sorte que *a* soit en communication conductrice d'abord avec b_1, puis avec b_1 et b_2 conjointement, enfin avec b_2 seul. Le coup de courant a ainsi successivement les trois valeurs:

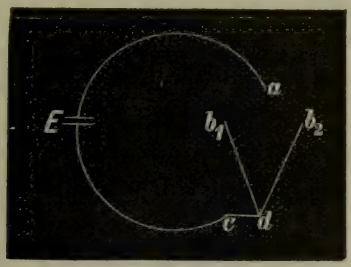


Fig. 5.

$$J' = \frac{E_1}{r + r_1}, \; J'' = \frac{E(r_1 + r_2)}{rr_1 + rr_2 + r_1 r_2}, \; J''' = \frac{E}{r + r_2},$$

en désignant par r la résistance de aEd, par r_1 celle de db_1, par r_2 celle de db_2.

2) Production de courants induits, avec exclusion soit du courant de fermeture, soit de celui de rupture.

Dans ce but, on reliera (fig. 3) a et b_1 avec les deux bouts de la bobine primaire de l'appareil d'induction, a et b_2 avec les bouts de la bobine secondaire. L'appareil à contact devra être arrangé de manière que b_2 soit fermé et ouvert avant b_1 lorsqu'on on ne veut faire agir que des courants de fermeture, et b_2 après b_1 pour les courants de rupture. Dans le cas où b_2 est fermé avant b_1 et ouvert après b_1 les courants de fermeture et de rupture passent alternativement par le circuit 2, tandis qu'aucun courant induit ne passera, si b_2 est fermé après b_1, et ouvert avant b_1.

α) S'agit-il de produire dans plusieurs circuits des courants d'intensité et de direction données et d'écarter dans tous ces circuits soit le courant de fermeture, soit celui de rupture, on n'aura qu'à relier de tous les circuits primaires l'un des bouts avec a, l'autre avec b_1. Une seule force électromotrice dans un circuit principal suffirait, si toutes les bobines primaires étaient placées en dérivation, soit entre E et a, soit entre E et b_1. Pour écarter tous les circuits secondaires, soit les secousses de fermeture, soit celles de rupture, il faudrait de tous ces circuits relier l'un des bouts à a, l'autre à des pièces de contact b_2 $b_3 \ldots b_n$ isolées, qui se fermeraient simultanément au moyen du conducteur commun.

On reconnaît facilement que, d'une manière pareille, on pourrait réaliser d'autres conditions, comme, par exemple, la superposition de courants de fermeture ou de rupture sur des courants déjà existants d'intensité ou de direction données.

3) Examen de la variation avec le temps de courants secondaires, c'est-à-dire, en général, de courants

ou de variations de courant produits directement ou indirectement par un autre courant primaire, tels que courants induits, courants d'action physiologique, courants de polarisation, etc.

Le circuit primaire doit se terminer en a et b_1, le circuit secondaire en a et b_2, et, de même que dans le rhéotome de Bernstein, on devra pouvoir varier à un degré suffisant la durée des courants en ab_1 et ab_2 et l'intervalle de temps entre les deux. Le choix spécial des forces électromotrices et des résistances, ainsi que leur arrangement, dépendra dans chaque cas du but qu'on se propose, mais pourra être fixé facilement d'après les conditions que nous venons d'établir.

a) Ce n'est que dans quelques cas particuliers qu'une difficulté peut se présenter, savoir, lorsqu'un circuit primaire est en communication avec un circuit secondaire, non seulement au point a, mais de plus, comme dans le cas traité sous I, 5, au moyen d'un conducteur de communication.

Un exemple de cette disposition est fourni par l'expérience servant à étudier la marche, en fonction du temps, du courant de polarisation. La disposition la plus simple sera, en général, celle de la figure 6, où les lettres ont la même signification que dans la figure 2. Dans la figure 6, g désigne l'instrument propre à mesurer l'intensité de la force électromotrice E_3 du courant de polarisation produit dans l'appareil 3 par la force électromotrice E. Nous supposons de nouveau que les résistances r_4 et r_5 soient insensibles par rapport à r_1 et r_2, ce qui peut toujours s'obtenir facilement.

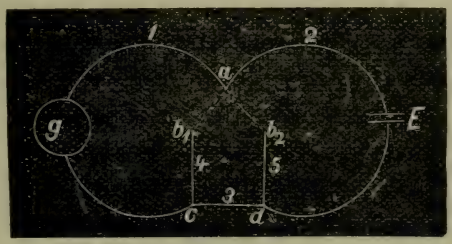


Fig. 6.

Lorsque ab_1 est fermé, ab_2 ouvert, le conducteur 3 sera parcouru par un courant, tandis que g n'accusera aucun courant sensible. Si, au contraire, on interrompt ab_1 et ferme

ab_2, le courant de polarisation produit en 3 passera par g, tandis que le courant de E ne circulera que dans les conducteurs 2, 5 et ab_2.

Jusqu'ici il n'y pas de difficulté. Celle-ci se présente au moment où les deux communications ab_1 et ab_2 se trouvent interrompues en même temps. Le courant de E passe alors par g en circulant dans les conducteurs 2, 3 et 1. L'appareil placé en 3 devient donc polarisé, avant la fermeture de ab_1, par un courant qui, en raison de la résistance du conducteur, sera plus faible que lorsque ab_1 est fermé. Il est vrai qu'une force électromotrice E de sens contraire pourrait compenser ce courant. Dans ce cas, l'intensité du courant polarisateur dans le conducteur 3, ab_1 étant fermé, serait encore la même que s'il n'existait pas de force électromotrice compensatrice en 1. Mais en fermant maintenant ab_2, cette dernière ajouterait dans le rhéomètre g son effet à celui de la polarisation du conducteur 3, ce qui doit être considéré au moins comme une complication très peu désirable.

Pour empêcher que le courant passe par le conducteur avant que ab_1 ne soit fermé, il faut donc que les parties Ea ou Ec ne soient fermées que simultanément avec ab_1, ou un peu après ab_1, jamais avant ce dernier. De même, il faut que, dans l'intervalle entre la rupture de ab_1 et la fermeture de ab_2, le circuit $Eagcd$ soit ouvert. On pourrait s'affranchir de cette dernière condition en fermant simplement ab_2 avant la rupture de ab_1. Mais alors, tant que ab_1 et ab_2 sont fermés en même temps, le conducteur 3 se trouverait compris dans le circuit fermé 3, 4, b_1, ab_2, 5, ce qui formerait la meilleure condition pour l'épuisement rapide du courant de polarisation avant que celle-ci ne fût mesurée.

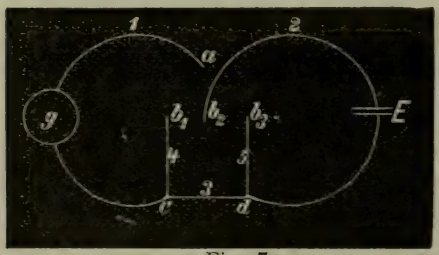


Fig. 7

Toutes ces difficultés peuvent être évitées, tout en con-

servant le conducteur commun, si l'on applique un troisième contact b_3, comme le montre la figure 7. Ici on a, lorsque

1) ab_1 est fermé : $J_3 = J_1 = J_2 = 0.$

2) ab_1 et ab_2 sont fermés : $J_3 = \frac{E}{r_2 + r_3}, J_2 = J_3, J_1 = 0.$

3) ab_2 et ab_3 sont fermés : $J_3 = \frac{E_3}{r_1 + r_3}, J_1 = J_3, J_2 = \frac{E}{r_2}.$

E_3 est la force électromotrice du courant de polarisation, les résistances r_3 et r_5 sont de nouveau considérées comme insensibles. La valeur de r_3 variera pendant l'expérience. On n'aura qu'à arranger l'appareil à contact de manière que, premièrement, b_2 seul ne soit jamais fermé avec a, puisque, sans cela, le courant de E pourrait passer tant par le conducteur que par g. En second lieu, b_1 et b_3 ne devront jamais communiquer entre eux, parce que cette communication constituerait avec 4 et 5 un conducteur à faible résistance, fermant le circuit de la partie 3. L'appareil à contact doit remplir successivement les fonctions suivantes :

1. Fermer ab_1 et, avant de rompre ab_1, fermer ab_2 : Action du courant polarisateur sur le conducteur 3.
2. Ouvrir ab_2, puis ab_1.
3. Fermer ab_1 : Passage du courant de polarisation par le conducteur qui contient le rhéomètre g.
4. Ouvrir ab_3.
5. Comme 1, et ainsi de suite.

Il n'y a aucune difficulté technique à réaliser ces conditions.

On opérerait de la même manière dans les expériences représentées par le schéma de la figure 8, où il s'agit de conduire un courant à travers quelque organe, p. e. un nerf, et d'observer, en même temps,

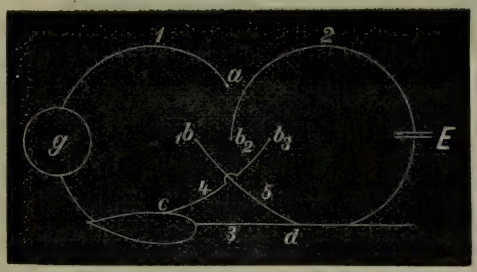


Fig 8.

l'effet qu'il produit sur la marche des courants propres d'un autre organe, p. e. le muscle correspondant.

Cependant on pourra souvent, si non toujours, dans les cas cités ou dans des cas pareils, éviter les dangers que causerait le conducteur commun, si l'on introduit dans le circuit, comme le montre la figure 9, un relais électromagnétique servant à fermer et à ouvrir le courant excitateur ou polarisateur. Le courant du circuit 1 ne peut alors jamais faire irruption en 1*a* ou 2, ni réciproquement, et on n'a qu'à tenir compte du retard qu'éprouvent la fermeture et la rupture du courant comparées à ces mêmes effets obtenus directement par ab_1.

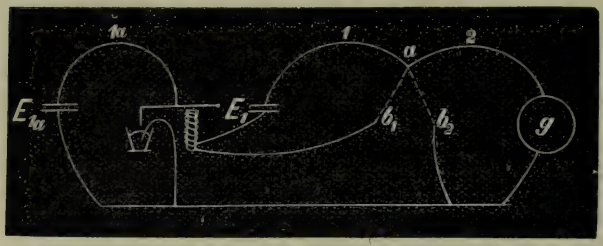


Fig. 9.

Enfin, on peut arriver au but, sans avoir recours à un second courant pour fermer 1*a*, en faisant usage de la disposition représentée par la figure 10, où, au lieu de b_1 et b_2 de la figure 6, deux contacts doubles a_1 b_1 et a_2 b_2, comprenant les bouts des deux circuits 1 et 2, peuvent être fermés par un pont conducteur. Ici, il n'est plus nécessaire que les résistances r_4 et r_5 soient insensibles par rapport à celles des autres conducteurs. Seulement, en général, a_1 b_1 et a_2 b_2 ne doivent pas être fermés en même temps, ce que d'ailleurs les buts de l'expérience n'exigent pas non plus.

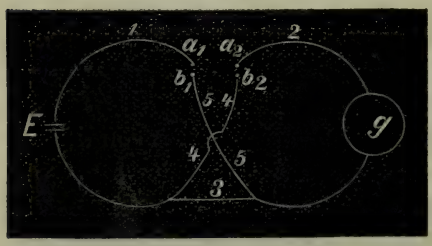


Fig. 10.

Dans tous les cas où un conducteur commun est manque en

principe, donc, par exemple, dans l'étude des effets de courants d'induction, comme aussi dans la plupart des expérience relatives à l'excitation électrique de courants d'action, à la mesure des vitesses de propagation dans les nerfs, muscles, etc., on pourra, sans autre complication, se servir du simple arrangement représenté par le schéma de la fig. 3, avec les deux contacts b_1, b_2 se fermant successivement au moyen du conducteur commun.

Dans le mémoire suivant, j'ai décrit un appareil, reposant sur le principe du conducteur commun et qui, comme j'ose dire après en avoir essayé les effets, résout d'une manière simple et tout à fait suffisante les problèmes que nous venons de traiter.

LE POLYRHÉOTOME RYTHMIQUE

PAR

TH. W. ENGELMANN.

Pour une série de questions de physiologie, il importe de pouvoir faire varier à volonté, dans de larges limites, le rythme de l'excitation, c'est-à-dire le rapport des temps qui s'écoulent entre les divers membres ou groupes de membres d'une suite d'excitations déterminées. C'est pour satisfaire à cette condition, insuffisamment remplie par les appareils construits jusqu'ici, que l'instrument, que je vais décrire, a été conçu. En réalité, c'est un rhéotome différentiel à répétition; cependant, il se distingue des instruments analogues existants, d'abord en ce qu'il permet d'obtenir la variation désirée du rythme, et ensuite par l'application du principe du conducteur commun, auquel, de fait, je ne fus conduit que dans le cours de sa construction. C'est ce principe qui rend possible la solution des problèmes multiples considérés dans l'article précédent. Pour indiquer les propriétés les plus essentielles de l'appareil on pourrait l'appeler le *polyrhéotome rythmique.*

I. Description de l'instrument.

L'appareil se trouve représenté en demi-grandeur par sa projection verticale sur la planche VIII, fig. 1. On y a indiqué par des lignes pointillées ce qui, l'instrument étant vu d'en haut, est caché par les parties susjacentes. On a enlevé une partie du disque *aa* pour rendre visible l'interrupteur.

Deux règles en fonte, 1 et 2, sont reliées, en forme de croix latine, au moyen de quatre vis *s*. Les règles reposent sur trois grosses vis de calage *S*. Aux extrémités de la règle 1 s'élèvent deux fortes colonnes en laiton, hautes de 10,5 cm, sur lesquelles est vissée une règle en fonte, 3, moins large que 1 et 2. Une quatrième règle en fer, 4, parallèle à la règle 2, se trouve fixée à la règle 1. Elle sert de support aux interrupteurs et à d'autres appareils auxiliaires dont on peut avoir besoin.

L'arbre de l'appareil à rotation est placé verticalement entre deux pointes, dont la distance peut être réglée, comme le montre en projection verticale la figure 2. Les vis de réglage peuvent être fixées par des écrous, en bas au milieu de la règle 1, en haut au milieu de la règle 3. Au tiers de sa hauteur, l'arbre, en acier, porte le disque en laiton massif *a a*, dans lequel, près du bord, ont été forés, à des distances égales, 36 trous légèrement coniques, qui doivent recevoir les bouchons à contact en laiton *a'*.

L'arbre reçoit son mouvement d'une corde sans fin appliquée sur l'une des poulies r_1, r_2, r_3, ayant des rayons de 15, 30 et 45 cm. On emploie un moteur de force médiocre, mais d'une marche uniforme. Ordinairement, je me sers du mouvement d'horlogerie d'un kymographion de Baltzar-Ludwig; il permet d'obtenir aussi des vitesses angulaires très faibles et cependant très constantes. Pour les grandes vitesses, 2 tours par seconde et plus, j'emploie le moteur électromagnétique, avec l'autorégulateur de v. Helmholtz, que Bernstein [1]) a appliqué le premier.

La détermination exacte de la vitesse se fait par l'appareil lui-même, au moyen de l'enregistrement électromagnétique ou mécanique de son mouvement. Dans le premier de ces deux cas, on n'a qu'à faire fermer, par un contact de l'appareil, un circuit contenant un élément voltaïque et un électro-aimant enregistreur. Si l'arrangement de l'expérience à faire ne permet pas

---

[1]) Pflüger, *Archiv für die gesammte Physiologie*, Bd. 1, 1868, p. 173.

d'appliquer ce moyen, on peut employer une transmission à air. A cet effet on peut, vers le bord du disque *a a* en des points distants de 90°, visser quatre petites tiges en laiton, dont un bout arrondi glisse en passant sur une petite plaque en bois appliquée sur la membrane en caoutchouc d'un tambour à air ordinaire. Le cylindre enregistreur peut être fixé sur le support 4, ou aux règles 1 et 2.

La règle 1 porte deux paires de bornes à vis s_1 s'_1 et s_2, s_2', servant à recevoir les fils conducteurs. Les courants qui entrent en s_1 et s_2, et passent par les règles 1, 2 et 3, par l'axe et le disque, n'ont, pour arriver aux bouchons de contact, qu'à traverser un conducteur de très faible résistance. Les bornes s_1' et s_2' sont isolées de la règle 1; au moyen de fils de cuivre épais, la première est en communication électrique avec b_1, la seconde avec b_2. *Aa* forme ainsi „le conducteur commun". Sa résistance est presque toujours insensible par rapport à celle des circuits débouchant en s_1 et s_1' ou en s_2 et s_2', et dont de plus, pour rendre ce rapport pratiquement zéro, on peut augmenter les résistances.

L'interrupteur peut fonctionner de diverses façons, en opérant le contact soit au moyen de pointes de platine plongeant dans le mercure, soit par une plaque de cuivre polie sur laquelle glisse un ressort en cuivre durci, soit enfin, en substituant à ce dernier une brosse à fils de cuivre.

Pour le contact à mercure, qui ne peut s'appliquer que dans les faibles vitesses, l'appareil est muni de 36 bouchons en laiton, se terminant en bas en une pointe de platine effilée de 3 mm. de longueur. Ils portent sur le bout supérieur le chiffre du trou du disque *a a* dans lequel ils doivent être mis lorsqu'on emploie ce genre d'interrupteur. [1])

---

[1]) Il est difficile de construire 36 trous coniques et autant de bouchons tellement identiques, que la distance verticale des pointes en platine à la surface du mercure reste la même, quelle que soit la distribution des bouchons dans les différents trous. Or, une durée égale des fermetures, souvent

Le mercure est versé dans des cavités b_1 b_2 pratiquées dans des blocs rectangulaires en ébonite. La section horizontale de ces cavités a la forme d'un triangle rectangle. Le mercure est en contact avec un fil de platine communiquant avec une petite borne, placée à l'extérieur du bloc en ébonite et dans laquelle on peut fixer, au moyen de la vis de serrage, les fils conducteurs venant de s_1' ou de s_2'. Comme le montre la figure 1, les deux godets à mercure b_1 b_2 sont orientés de telle manière que les longues cathètes de leur section se regardent tandis que les courtes sont tournées, pour l'un des godets vers l'axe de rotation, pour l'autre vers l'extérieur.

Chacun des deux blocs en ébonite peut se déplacer transversalement dans un châssis en laiton de longueur à peu près double; ils peuvent être arrêtés au moyen des petites vis *ee*. Lorsqu'ils se trouvent dans les moitiés contiguës des châssis, la distance des deux surfaces de contact b_1 et b_2 est minimum (environ 1 mm.). Placés dans les moitiés extérieures, leur distance est à peu près celle de deux trous voisins du disque, savoir 20°. On peut encore augmenter la distance jusqu'à plus du double de cette dernière valeur en tournant le bouton *f* qui, au moyen d'une crémaillère, déplace le châssis dans le sens de la tangente du cercle décrit par les pointes en platine. De plus, les deux godets peuvent être déplacés dans la direction radiale indépendamment l'un de l'autre. A cet effet, chacun des deux châssis portants les godets b_1 et b_2 est fixé

---

acquise, exige l'égalité de ces distances. On a satisfait à cette condition en plaçant dans chaque trou numéroté un bouchon, portant le même chiffre et en ajustant la longueur des pointes de platine en chaque cas particulier, jusqu'à obtenir des distances rigoureusement égales. Comme contrôle, on enregistrait par voie électromagnétique la durée du contact sur un cylindre tournant rapidement, et sur lequel s'inscrivaient les phases d'un diapason de 25 vibrations. Le réglage fut continué jusqu'à ce que, à mouvement lent du rhéotome, c'est-à-dire pour une longue durée des fermetures, les différences commençassent à être sensibles, quand les pointes plongeaient de ¾ à 1 millimètre dans le mercure.

sur un curseur n muni d'un écrou m dans lequel s'engage la tige filetée o. La glissière en queue d'hirondelle porte sur un des bords une échelle divisée en millimètres. Par ce moyen on peut faire varier, même dans le cas d'une vitesse de rotation constante du disque, de quantités exactement mesurables les durées absolues ou relatives des contacts $a\,b_1$ et $a\,b_2$.

Enfin, chacune des surfaces de mercure peut être abaissée ou relevée séparément. Dans ce but, les supports p_1 et p_2 (fig. 2) des interrupteurs sont fixés à leur extrémité sur une lame d'acier faisant ressort et reposant sur la pointe d'une vis de réglage f_2. Les détails de la construction se voient dans les figures 1 et 2. Le mouvement vertical des godets permet, non seulement de régler subtilement le contact, mais aussi, en donnant un abaissement maximum, d'exclure chacun des contacts en tournant soit f_1, soit f_2.

Veut-on n'employer qu'un seul contact et réduire les intervalles entre les fermetures successives même jusqu'à zéro, comme par exemple dans les expériences sur la secousse initiale, on n'a qu'à éloigner b_1 et b_2 et à les remplacer par un seul bloc en ébonite, dont la cavité en forme de triangle rectangle a une longeur double, mais pour le reste les mêmes dimensions.

Si, au lieu de contacts à mercure, on veut employer des contacts à cuivre, qui, en général, sont décidément meilleurs et même, dans les grandes vitesses, les seuls qui donnent un contact sûr, on remplit les godets aux deux tiers de mercure ou de feuilles d'étain et on y introduit des blocs triangulaires en cuivre durci, dont la surface supérieure a été polie et légèrement arrondie sur les bords. On remplace les bouchons à pointe de platine par ceux à lame en cuivre durci, représentés en grandeur naturelle dans la fig. 2a, ou par les bouchons à brosse, composés de 40 fils très fins et fortement tressés.

Pour fermer successivement trois ou quatre circuits, au lieu de deux, on peut placer sur la règle 4, à l'autre côté de

l'axe A, un deuxième contact double pareil à celui que nous venons de décrire. On peut l'employer également dans les cas décrits sous II, 3 *a*, fig. 7 et 8 de notre article „Sur le principe du conducteur commun".

Dans les expériences sur les effets des courants induits où, d'après l'arrangement décrit sous II, 2., il faut exclure soit les secousses de fermeture soit celles de rupture du courant, et où, de plus, à chaque excitation, le courant doit être renversé, on se sert du commutateur dont la figure 3 représente en demi-grandeur la projection horizontale et que la figure 2 montre en section verticale, tel qu'il est placé dans le rhéotome. Voici sa construction et son fonctionnement.

Sur une plaque en laiton 5 qui, au moyen de deux vis, peut être fixée sur la règle 4, repose dans sa crapaudine *e* l'arbre en acier A^1, dont le bout supérieur s'engage dans le trou cylindrique du bras de laiton *g*. Celui-ci est fixé par la vis *h* sur une colonne de laiton qui s'élève sur la plaque 5. L'arbre A^1 porte à son bout supérieur un disque en laiton *i* muni de quatre petits bras horizontaux, distants de 90°. La plaque 5 est placée sur la règle 4 de manière que les bouts inférieurs des bouchons sortants des trous du disque *a a* peuvent entraîner en passant les bras de *i*. On règle facilement la position et, au moyen de la vis *e*, le frottement de façon que chaque bouchon qui passe tourne de 90° l'axe A^1. Ce n'est que pour les grandes vitesses (plus de 8 à 10 contacts par seconde) que, malgré un bon réglage, il y a à craindre quelques irrégularités. L'appareil marche sans bruit si l'on a couvert les quatre bras du disque de tubes en caoutchouc de même longueur et bien collants.

Le courant est fermé, ouvert et renversé par quatre paires de fils de cuivre recourbés. Ils sont fixés, de la manière qui se voit dans le dessin, à des distances de 90° sur une roue en ébonite *K*, représentée par les trois quarts de sa surface dans la figure 3. Les pointes amalgamées des fils recourbés peuvent traverser dans toute leur longueur quatre gouttières

concentriques *a*, *b*, *c*, *d*, remplies de mercure. Ces dernières sont découpées dans une plaque en ébonite qu'on peut abaisser ou relever à volonté; au moyen de conducteurs en cuivre elles sont en communication électrique avec les bornes isolées 1, 2, 3, 4 (fig. 3), savoir *a* avec 1, *b* avec 4, *c* avec 2, *d* avec 3.— Deux paires de fils recourbés, placées sur le même diamètre de la roue, ont, comme le montre la figure 3, une disposition identique différente de celle de l'autre diamètre; on la voit le mieux dans la figure 2, où nous avons représenté comme situées sur le même diamètre les deux dispositions qui, en réalité, alternent à chaque quadrant. Dans la disposition représentée à droite de A^1, dans la fig. 2 (deux arcades étroites placées l'une à côté de l'autre), les pointes, en touchant le mercure, font communiquer *a* avec *b*, *c* avec *d*. Dans celle de gauche (une arcade large couvrant une étroite), *a* se trouve reliée à *d*, *b* à *c*. Si les pôles du circuit excitateur sont en communication avec les bornes 1 et 2, et les électrodes du conducteur excité avec les bornes 3 et 4 (fig. 3), on reconnaît facilement que dans ce dernier le courant est renversé à chaque passage d'un des quatre rayons de la roue.

II. Essai et emploi de l'appareil.

1. *La résistance du conducteur commun.*

La résistance du conducteur commun se montre, ainsi que le fait prévoir sa construction, extrêmement faible et en même temps très constante. En la mesurant d'après diverses méthodes (pont de Wheatstone, compensation), je trouvai 0,0004 à 0,0006 ohm. Dans ces expériences, chacun des bouchons fut mis en contact successivement d'abord avec b_1, puis avec b_2, aussi bien lorsque l'instrument était en repos qu'avec des vitesses angulaires diverses, et enfin avec un courant continu au moyen des deux contacts. Il n'y avait qu'une différence à peine sensible, de tout au plus quelques dix-millièmes d'ohm, entre les contacts cuivre-cuivre et platine-mercure; il en était de même des différences que présentaient entre eux les bouchons de même espèce.

Dans presque tous les cas on peut regarder comme zéro une résistance de 0,0001 ohm. Lorsque, le contact *ab* étant fermé, on relie, par des fils courts et gros, s_1 et s_1' avec les deux pôles de deux forts éléments de Grove, accouplés en quantité, et en même temps, ab_2 étant fermé, s_2 et s_2' avec les bouts d'un circuit métallique dans lequel on a introduit, aussi efficacement que possible, le très excitable nerf sciatique d'une grenouille, on ne parvient pas à y provoquer des contractions par une fermeture ou rupture du courant, que l'arbre soit en mouvement ou en repos Un multiplicateur de 32000 tours, du type que M. du Bois-Reymond a construit pour l'étude du courant propre des nerfs, relié en dérivation aux deux bouts du conducteur commun, n'accuse qu'une déviation de 1°—2°, tandis que, en substituant au conducteur commun la clef à friction de M. du Bois-Reymond, et de même un manipulateur ordinaire à mercure, on obtient au moins 8°.

Ainsi donc, notre appareil ne pourra, tout au plus, être en défaut que dans les cas où plusieurs circuits métalliques de résistance médiocre doivent être fermés par le conducteur commun, comme dans les expériences thermo-électriques. Cependant, une application indirecte, comme celle décrite page 434 de notre article précédent, figure 9, reste encore possible dans ce cas.

Il est à peine besoin de dire que, lorsqu'on a affaire à des différences de potentiel très élevées, il faudra se prémunir contre les effets d'actions unipolaires. Toutefois, d'après ce qui a été dit plus haut, avec notre appareil ils seront encore un peu moins à craindre qu'avec les dérivations usuelles à très faibles résistances.

2. *Sécurité et uniformité des contacts.*

Il n'y a pas de difficulté, comme le montre le rhéoscope neuromusculaire, à régler le contact de manière que chaque fois. la fermeture soit assurée. Ce ne sont que les contacts à mer-

cure qui, dans le mouvement accéléré, comme il était à prévoir, deviennent bientôt incertains ; ils ne doivent donc être employés que pour de faibles vitesses. Cependant, dans les expériences sur l'excitation d'organes qui réagissent promptement, tels que les nerfs et les muscles striés extérieurs, il ne faut pas seulement, comme on sait, que le courant soit fermé sûrement, mais aussi qu'il le soit toujours de la même manière. Cette condition ne peut être suffisamment remplie avec des contacts à mercure. Même les appareils à contact perfectionnés, comme le marteau tombant de Pflüger et ses modifications, ainsi que le „contact lavé" de Kronecker, qui d'ailleurs réalise un progrès incontestable, ne sont pas encore aussi sûrs qu'il le faut désirer. Le contact à brosse de Hermann, qui d'ailleurs n'a pas été inventé dans ce but, ne peut satisfaire non plus, ce qui déjà résulte de ce fait, que très souvent, même à des vitesses médiocres, p. e. de 50 millimètres par seconde, il se montre une étincelle au point de fermeture, lorsque le circuit contient une bobine d'induction. Il est à présumer que les fils, qui se courbent très facilement, sont rejetés après le choc d'un premier contact. Lorsque le pinceau rencontre, à peu d'intervalle, deux blocs de cuivre, l'étincelle se montre sur le second bloc encore plus facilement et plus régulièrement. Il est vrai que la rupture du contact est, en général, tellement momentanée que la préparation neuro-musculaire ne l'accuse pas nécessairement; cependant, elle est toujours un défaut.

On peut obtenir quelque amélioration en tressant les fils de cuivre en forme de queue ou en les tortillant simplement en spirale, ce qui procure aussi l'avantage de rendre uniforme la durée du contact. Cependant, à de grandes vitesses de rotation (2 ou plus de tours par seconde), une étincelle se produit très régulièrement au point du premier contact.

Le défaut disparaît à peu près complètement si l'on substitue, aux brosses ou pinceaux de fils de cuivre, des languettes en cuivre durci de la forme et des dimensions représentées dans la figure 2a de la Planche VIII. Les languettes ne doi-

vent se courber que peu et n'être par conséquent ni trop longues, ni trop minces. De plus, il faut les fixer solidement dans les bouchons. Il est vrai que le frottement devient ainsi un peu plus fort que dans les contacts à brosse, mais la différence est beaucoup trop faible pour entrer en ligne de compte. A cet égard, c'est un avantage important que les blocs en cuivre, étant fixés sur les lames à ressort p_1 et p_2 (fig. 1 et 2, Pl. VIII), dès qu'ils sont touchés par les languettes peuvent s'écarter vers le bas. A la condition de dresser les languettes sous une inclinaison suffisante, environ 30° sur l'horizon, la résistance du frottement, lorsqu'on emploie des forces motrices ordinaires, reste encore sans influence sur la constance de la vitesse de rotation, même lorsque le nombre des fermetures du contact à chaque révolution est maximum et la pression de contact plus forte que ne l'exige la sûreté d'un contact parfaitement régulier. Une usure réellement gênante n'est pas non plus à craindre; il suffira de repolir de temps en temps. Lorsque les blocs de cuivre ne sont pas du tout amalgamés, on n'aura que rarement à nettoyer les contacts. La souillure causée par les étincelles de rupture est loin d'être aussi considérable que pour les contacts à mercure, ou les bouts amalgamés. D'ailleurs on peut, en employant des courants d'induction, tâcher de réduire les étincelles en affaiblissant le courant primaire au moyen d'un rhéostat, et faire varier ensuite l'intensité de l'excitation en déplaçant longitudinalement ou en tournant la bobine secondaire. Cependant, ce procédé ne m'a pas donné, pour conserver la régularité de la fermeture du courant, un avantage supplémentaire bien marqué.

Les languettes élastiques en cuivre sont encore préférables aux brosses ou pinceaux, en ce qu'elles permettent dans toute circonstance de maintenir plus constante et de régler plus minutieusement la durée du contact. On y peut arriver, sans toucher aux blocs de cuivre, en tournant peu à peu chaque bouchon autour de son axe de longueur. Une fois bien fixés,

les bouchons, et par suite aussi les languettes, conservent exactement la même position. C'est principalement lorsque la durée des contacts fermés doit être très courte, — quand, à chaque révolution, plusieurs bouchons doivent entrer en jeu, — qu'il faut prendre soin que cette durée soit bien égale pour tous les contacts. Car, comme on sait, l'effet excitant de coups de courant, ainsi que celui des courants d'induction ordinaires, diminue, dès que la durée du contact tombe au dessous d'une certaine limite, qui dépend de la nature de la préparation, de l'intensité et de la nature du courant. Il faut, pour cette raison, donner à chaque languette, en employant au besoin une forte pincette, une inclinaison telle que, dans la même position verticale des blocs de cuivre, elles commencent toutes à faire contact. De plus, elles doivent toutes décrire le même trajet sur ces blocs et l'étincelle doit se produire au même point. Il est à recommander d'enregistrer, comme contrôle, la durée du contact, au moyen d'un signal de Deprèz ou de Pfeil, sur le cylindre d'un kymographion tournant avec une vitesse connue et suffisamment grande. Cependant, le contrôle le plus sensible est toujours l'excitation du nerf d'un muscle extérieur. [1])

Les exemples reproduits dans la figure 1 montrent la régularité extraordinaire du contact obtenu avec les languettes en cuivre durci. Je les ai pris d'un très grand nombre d'expériences, toutes également bien réussies.

Ce sont des contractions isotoniques de gastrocnémiens de grenouilles; elles furent produites, celles des figures *a*, *b* et *d* par des coups d'induction d'intensité régulièrement croissante

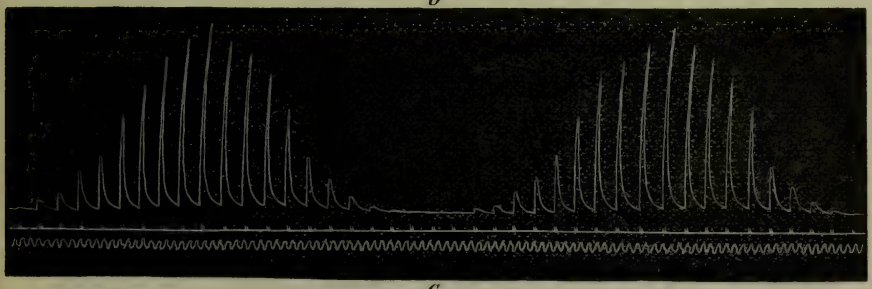
[1]) J'ai également pourvu de contacts à languettes en cuivre durci, au lieu de contacts à mercure, un moteur électromagnétique de v. Helmholtz. La constance du mouvement et l'utilité de l'instrument y ont beaucoup gagné. Deux éléments de Grove, de dimensions médiocres, suffisaient pour faire marcher le polyrhéotome avec les vitesses de rotation dont j'ai eu besoin jusqu'ici. Pour l'ajustement de précision des ressorts, les blocs de cuivre, qui remplacent les gouttières semicirculaires à mercure, peuvent être abaissés ou relevés au moyen d'une vis de réglage.

et décroissante; celles de la figure *c* par les plus faibles secousses de fermeture d'intensité et de durée égales. Dans les expériences *a*, *b*, *c* les courants de rupture étaient interceptés, dans celles *d*, la préparation était parcourue aussi bien par les courants de fermeture que par ceux de rupture. Comme la durée des contacts était très courte et le courant faible (on

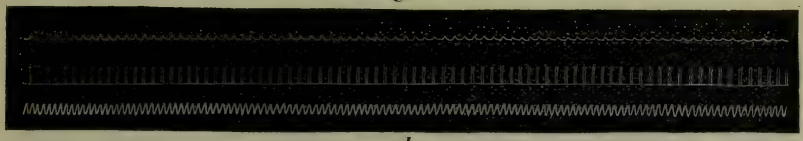
Fig. 1.

a

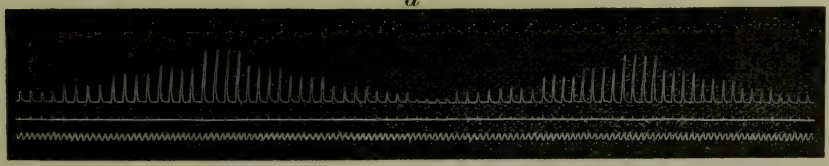
b



c



d



a et *c* se rapportent à des gastrocnémiens frais non intoxiqués et avec circulation sanguine. La tension était de 75 et de 25 gr., l'amplification du levier de 6 et de 20 fois. L'excitation était produite sur le nerf sciatique simplement au moyen d'électrodes en aiguilles piquées dans la cuisse.

Les diagrammes *b* et *d* ont été fournis par des gastrocnémiens curarisés exsangues. Les électrodes en aiguilles étaient appliquées au genou et au tendon d'Achille.

Dans toutes les expériences, le circuit primaire contenait un élément de Grennet, ayant déjà servi, de grandeur ordinaire, un manipulateur et un signal de Pfeil, inscrivant les contacts du polyrhéotome entre la courbe des contractions et celle d'un diapason faisant deux vibrations par seconde. Le nombre des bouchons était de 3 en *a*, 4 en *c*, 1 en *b* et *d*. Les courbes ont été inscrites de gauche à droite.

Moteur.	Tours du polyrhéotome en secondes.	Durée de fermeture du courant Primaire.	Durée de fermeture du courant Secondaire.
a. Horlogerie de Baltzar	6,50	0″,0360	0″,0230
b. App. électrom. de v. Helmholtz	1,29	0 ,0107	0 ,0071
c. Horlogerie de Baltzar	3,06	0 ,0255	0, 0160
d. App. électrom. de v. Helmholtz	1,025	0 ,0085	———

Intensités de l'excitation,
l'intensité maximum qu'on pouvait obtenir dans chaque cas, lorsque les deux bobines se couvraient complètement, étant = 1000.

a. 32, 35, 50, 75, 100, 150, 200, 300, 400, 300, 200, ... 35, 32, 35, etc.
b. 125, 150, 175, 200, 225, 250, 275, 300, 350, 400, 350, 300 ... 150, 125, 100, 95, 100, 125 etc.
c. 32.
d. 50, 75, 150, 300, 600, 300, 150, 75, 50, 40, 50, 75, 150, 300, 600, 300. 150, 75, 50.

---

employait un élément Grennet presque épuisé) les excitations peuvent être considérées comme produites uniquement par le courant induit de rupture. Les variations du courant dans les expériences *a*, *b*, *d*, entre deux excitations successives (*a* et *b*) ou entre des groupes de 4 excitations, furent simplement produites par le déplacement, le long d'une échelle graduée en intensités, de la bobine secondaire d'un inducteur à glissière de du Bois-Reymond. Quoique le temps disponible ne permît pas d'ajuster les courants avec toute la précision possible, la régularité presque idéale des résultats montre bien que le réglage était parfaitement suffisant.

3. Manière de se servir de l'instrument.

L'instrument permet de faire varier les grandeurs ou rapports de grandeurs suivants, indépendamment l'un de l'autre.

a) La fréquence, c'est-à-dire le nombre des ruptures ou fermetures de courant par seconde. Il peut être varié soit en modifiant la vitesse de rotation du disque *aa*, soit en changeant le nombre de bouchons, soit enfin en augmentant le nombre des lieux de contact fixes.

En n'employant qu'un seul contact fixe (b_1 ou b_2) et tous les 36 bouchons, on aura 36 coups de courant par révolution. On peut doubler ce nombre en reliant par un fil conducteur les contacts fixes b_1 et b_2 et en réglant leur distance angulaire de manière qu'ils ne communiquent qu'alternativement avec *a*. On a alors 72 ruptures et fermetures de courant par seconde, ce qui, par exemple, dans la plupart des cas est amplement suffisant pour causer par excitation du nerf le tétanos des muscles striés. On peut facilement multiplier ce nombre en augmentant la vitesse de rotation.

On obtient des fréquences très faibles, comme par exemple dans l'excitation rythmique du cœur et des muscles lisses, en n'employant qu'un seul contact fixe et un seul bouchon, avec une rotation lente. Au moyen du mouvement d'horlogerie de Baltzar on peut réaliser ainsi des fréquences très constantes, de 5 à 6 excitations par minute.

Il dépendra des circonstances particulières et du but de chaque expérience s'il vaut mieux faire varier la fréquence de l'excitation en changeant le nombre de bouchons ou en changeant la vitesse de rotation. Dans les cas ou les durées de l'interruption et du passage du courant peuvent en même temps varier dans de larges limites (comme, par exemple, lorsque l'excitation est produite par des coups de courants d'induction), un changement de la vitesse de rotation conduira le plus facilement au but. Dans le cas contraire, ce sera le changement du nombre des bouchons, parce que, sans cela, il faudrait compenser ce que la modification de la vitesse a changé dans les durées des contacts et des interruptions, en déplaçant les contact fixes b_1 ou b_2 ou tous les deux au moyen des têtes de vis *o*, *f* et *e*.

b) Le rythme, c'est-à-dire le rapport des intervalles entre les fermetures ou entre les ruptures de contact successives.

L'instrument offre plusieurs moyens pour faire varier le rythme, la vitesse de rotation étant constante et arbitrairement choisie.

On peut d'abord changer le nombre et la position des bouchons. Les combinaisons que l'instrument admet pourront suffire à tous les cas. Comme le nombre des bouchons (36) est divisible par 2, 3, 4, 6, 9, 12, 18, on peut obtenir des rythmes ou groupes de rythmes nombreux, se répétant déjà pendant une seule révolution, en n'utilisant qu'un seul contact fixe. On aura par exemple:

le rythme	1 : 1	neuf fois	avec	1, 2, 3, 4, 6, 9, 12, 18, 32	bouchons,
„ „	1 : 2	six „	„	2, 4, 6, 8, 12, 24	„
„ „	1 : 3	trois „	„	2, 6, 18	„
„ „	1 : 5	quatre „	„	2, 4, 6, 12	„
„ „	1 : 2 : 3	„ „	„	3, 6, 9, 18	„

De même pour les rythmes symétriques, comme:

rythme	1 : 2 : 3 : 2 : 1	trois fois	avec	5, 10, 20	bouchons,	
„	1 : 2 : 4 : 2 : 1	trois „	„	4, 8, 16	„	etc.

On obtient une multiplicité plus grande encore en introduisant plusieurs blocs de contact, combinés au besoin avec des distances angulaires variées.

Un accroissement ou un décroissement à marche graduelle et régulière des intervalles peuvent être réalisés facilement; en premier lieu, au moyen d'une accélération ou d'un retardement continus de la vitesse de rotation. Cependant, par ce moyen, la fréquence et la durée absolue des interruptions et des contacts varient également. S'il faut les maintenir constantes, on peut atteindre le même but en faisant varier d'une manière continue les distances angulaires des contacts b_1 et b_2 en se servant de la tête de vis *f*. Même en tournant à la main, on peut opérer un déplacement très régulier. D'ailleurs, il n'y aurait pas de difficulté à installer un petit mécanisme qui ferait tourner la vis uniformément. L'idée très

heureuse qu'a eue M. L. Hermann [1]) et qui rend possible, pour ainsi dire, une microscopie de processus électriques de très courte durée se répétant identiquement, pourrait recevoir dans notre instrument une application utile.

c.) Le rapport entre la durée du courant fermé (t_f) et celle de l'interruption (t_i).

En n'employant qu'un seul contact, b_1 ou b_2, et en conservant le même nombre et la même position des bouchons, on peut faire varier suffisamment ce rapport en déplaçant, dans la direction radiale, les contacts fixes au moyen de la vis. L'abaissement ou le relèvement de ces contacts au moyen de la vis f de la figure 2 permettent de faire varier dans des limites mesurées la durée du contact et par suite le rapport $t_f : t_i$. Toutefois, dans la position abaissée des contacts, la fermeture du courant devient bientôt moins sûre.

Si l'on fait agir plusieurs contacts pour opérer des fermetures successives du même courant, on a encore une ressource assez large dans la variation de la distance angulaire des contacts. Les pauses entre la rupture d'un contact et la fermeture du suivant peuvent être réduites ainsi jusqu'à zéro. Avec 36 bouchons, le courant, lorsque l'instrument marche, est alors permanent, ce qui, entre autres, rend possible de l'employer à l'étude des „secousses initiales" et „finales". L'instrument remplace alors, dans sa fonction essentielle, l'appareil à contact double, combiné avec le myographion de v. Helmholtz que j'ai employé antérieurement [2]) dans le même but. Dans ce cas, il faudra prendre un soin particulier pour assurer la parfaite uniformité des contacts et l'égale durée de chaque passage et de chaque interruption du courant pendant une révolution.

---

[1]) L. Hermann, Ueber Rheo-Tachygraphie, etc. *Pflügers Archiv*, T 49, 1891, p. 539.

[2]) Ueber Reizung der Muskeln und Nerven mit discontinuirlichen electrischen Strömen. *Pflügers Archiv*, T. IV. 1870, p. 3.

4. *Exemples d'expériences relatives à différentes applications de l'appareil.*

a) Excitation intermittente, à intervalles périodiquement et symétriquement croissants puis décroissants.

Fig. 2.

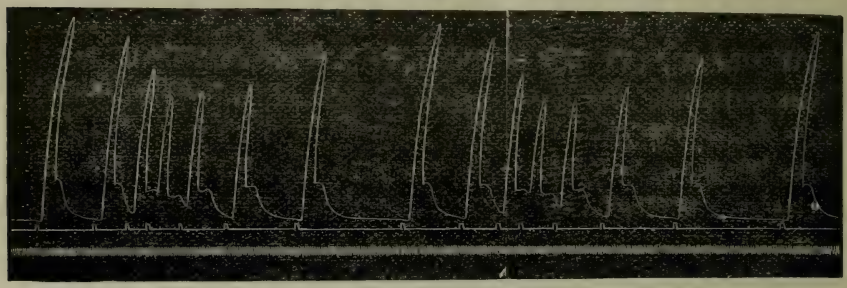


Fig. 2. Influence de la durée de la pause de l'excitation sur l'amplitude des contractions de l'oreillette chez la grenouille. Méthode de suspension. Ligature du sinus. Racine du cœur coupée et serrée dans une pince. Crochet à travers la base du ventricule; tire sur le levier inscripteur, qui amplifie 12 fois. Charge 1gr, 5. Pointe du ventricule coupée. Préparation dans l'enceinte humide Stimulation des oreillettes par des courants d'induction „infailliblement" excitateurs (chaque fois une décharge de fermeture et une décharge de rupture, en succession rapide): fermeture et rupture du courant primaire notées sur la courbe intermédiaire. Sur la courbe inférieure indication du temps en vibrations du diapason, de $\frac{1}{10}$".

Rythme de l'excitation à peu près: 6 : 4 : 3 : 2 : 3 : 4 : 6 etc La courbe supérieure montre que les hauteurs des secousses décroissent ou croissent, suivant que l'intervalle des excitations diminue ou augmente. Le phénomène s'accuse encore distinctement aussi dans les petits relèvements à la fin de la branche descendante des secousses auriculaires, relèvements qui proviennent de la base du ventricule. Il forme contraste avec l'„escalier" (Treppe) de Bowditch, dont l'expérience suivante offre un exemple.

Fig. 3.

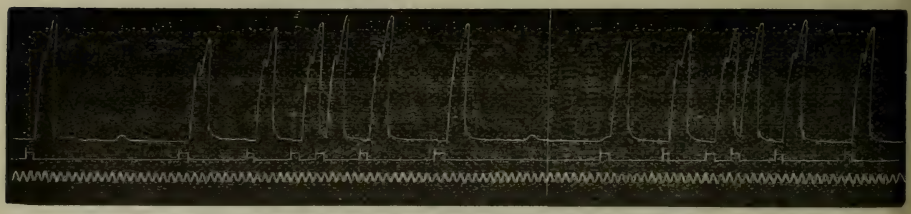


Fig. 3. Cœur de R temporaria après ligature du sinus; coupé et

serré à la racine; crochet passé à travers la pointe du ventricule; suspension dans l'enceinte humide. Diapason: $\frac{1}{2}$ sec. Tout le reste comme dans l'expérience précédente.

Rythme de l'excitation 6 : 3 : 1 : 2 : 3 : 6. Sur la ligne supérieure sont enregistrés les mouvements du cœur. Chaque mouvement apparaît comme courbe anadicrotique. Le premier sommet de la branche ascendante provient de la systole de l'oreillette, le second, plus élevé, de la systole ventriculaire. L'un et l'autre présentent l'„escalier". On voit encore, en outre, de petits relèvements ondulatoires indépendants de l'excitation, lesquels sont dus à des contractions spontanées du bulbe.

b) Excitation intermittente par des groupes de décharges de rupture équidistantes. Le nombre des excitations est égal dans tous les groupes, et il en est de même pour la durée des pauses entre les différents groupes de chaque expérience. Décharges de fermeture masquées suivant le procédé décrit dans l'article intitulé: „Le Principe du conducteur commun", II, 2, p.430. —Variation de la fréquence des excitations dans les différentes expériences.

Fig. 4.

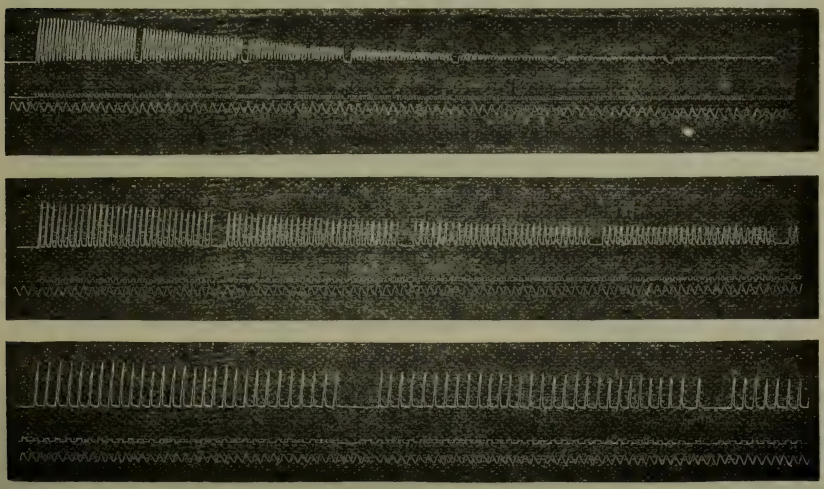


Fig. 4. Contraction d'un gastrocnémien de grenouille, traversé par le sang et non empoisonné. On voit que la fatigue se produit plus rapidement, à mesure que la fréquence de l'excitation augmente.

c) Stimulation périodique par des groupes d'excitations réunies en nombre variable, les intervalles entre les excitations particulières restant constants, tandis que les intervalles entre

les groupes d'excitations varient périodiquement. Décharges de fermeture masquées comme en b), fig. 4.

Fig. 5.

Fig. 5. Stimulation d'un muscle gastrocnémien de grenouille, exsangue et plus ou moins épuisé à la suite d'excitations prolongées, par des groupes de 1, 2, 3, 4 ou 5 décharges d'induction de rupture, dirigées dans le même sens et d'intensité maximum : accroissement des hauteurs de secousses sous l'influence d'excitation répétée à courts intervalles, décroissement en cas de plus longue durée des pauses. L'analogue de l'"escalier" chez le cœur. Diapason: $\frac{1}{10}$". Sur la courbe moyenne sont enregistrées les fermetures du courant primaire. Comme on faisait usage de deux contacts et que le premier, ab_1, servant à fermer le courant primaire, était fermé et rouvert avant la fermeture de ab_2, qui complétait le circuit secondaire, la première rupture de ab_1 dans chaque groupe ne donnait lieu à aucune secousse: preuve, en même temps, qu'il ne se produisait pas d'excitation unipolaire. Lorsque, en pareil cas, la première fermeture de ab_1 détermine déjà une secousse, il faut affaiblir l'intensité du courant, ou prévenir d'une autre manière le danger d'excitation unipolaire, par exemple en appliquant le procédé de dérivation que M. Place et moi avons fait connaître jadis [1]). Il arrivera rarement, toutefois, qu'on soit obligé d'avoir recours à ces moyens.

d.) Stimulation intermittente par des décharges d'induction de rupture en groupes de même membre et de même rapport entre les intervalles, avec augmentation progressive de la fréquence d'excitation.

Fig. 6.

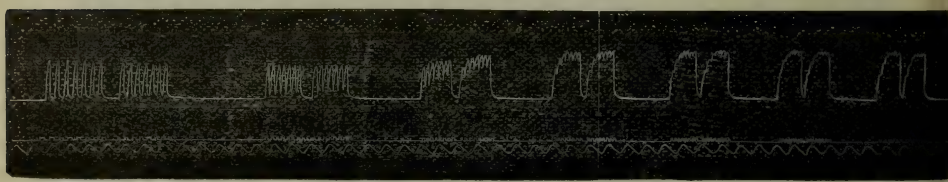


Fig. 6. Synthèse du tétanos résultant des secousses particulières pro-

[1]) *Onderzoekingen gedaan in het physiol. lab. d. Utrechtsche Hoogeschool.* Seconde série, T I, 1868, p. 277.

duites par la stimulation directe, chaque fois en groupes de 2 fois 7 excitations, du gastrocnémien, traversé par le sang, d'une *Rana temporaria* curarisée. Temps en 10ièmes de seconde.

e). Stimulation intermittente par des décharges de rupture, avec diminution puis augmentation progressives de la fréquence d'excitation.

Fig. 7.

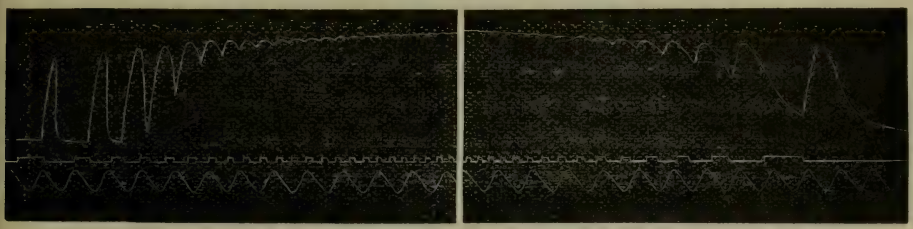


Fig. 7. Production du tétanos au moyen de secousses élémentaires, suivie de la résolution en ces éléments. — Le même gastrocnémien que dans la fig. 6. — Contact de platine-mercure, 36 bouchons, 2 points de contact. Les décharges de fermeture n'excitent pas, à cause de la trop grande distance des bobines. — Temps en 10ièmes de seconde. — La variation de la fréquence d'excitation était obtenue en changeant la vitesse de rotation de l'appareil par l'enlèvement et la réapplication de l'arrêt à l'axe de l'ailette du mouvement d'horlogerie de Baltzar. La figure ne représente que le commencement et la fin de l'expérience. Dans la partie moyenne, omise, d'une durée de 1″,9, le muscle dessina une droite horizontale, pour une fréquence d'excitation qui d'abord s'éleva de 30 jusqu'à 40 par seconde, puis tomba à 35.

f.) Excitation intermittente par deux courants constants de peu de durée („Stromstösse"), de même intensité et de directions alternativement opposées (voir : Princ. d. cond. comm. II. 1. a, p. 428).

Fig. 8.

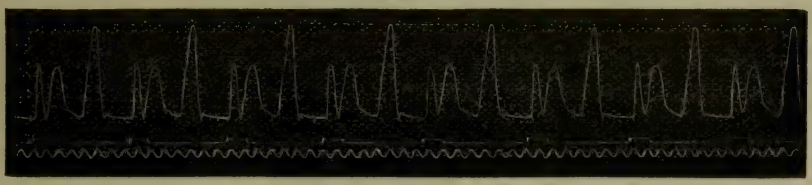


Fig. 8. Contractions déterminées, chez un cœur de grenouille mis dans l'arrêt de Stannius, par excitation alternative au moyen de coups de

courants ascendants et descendants: succession alternativement péristaltique et antipéristaltique des contractions de l'oreillette (A) et du ventricule (V). Cœur traité et fixé comme plus haut, dans l'expérience de la fig. 3. Une électrode à la pointe de V, l'autre à la limite de A et de Si. — E_1 et E_2 = 1 Daniell. Contact par brosse, 18 bouchons. 2 points de contact. Dans le circuit de E_1 un appareil à marquer, qui note sur la ligne moyenne les fermetures et ruptures du courant ascendant (c'est-à-dire dirigé de V vers A). Les fermetures et interruptions du courant descendant, qui n'ont pas été enregistrées [1]), correspondent exactement au milieu entre celles qui ont été marquées pour le courant ascendant. Vibrations du diapason = $\frac{1}{2}$ seconde.

Après la fermeture du courant ascendant: péristaltique normale, à cause de la situation de la cathode à l'oreillette; après la fermeture du courant descendant: antipéristaltique, à cause de la situation de la cathode à la pointe du ventricule. On remarque le fait important, sur lequel je compte revenir sous peu, que l'intervalle de temps entre A*s* et V*s* est plus grand dans le premier cas que dans le second, que l'onde d'excitation se propage donc, d'une section du cœur à l'autre, plus rapidement dans la direction anormale que dans la direction naturelle.

g.) Excitation intermittente par deux courants de même direction mais d'intensité différente (voir: Pr. d. c. c. II 1. b. fig. 5 p. 429).

Fig. 9.

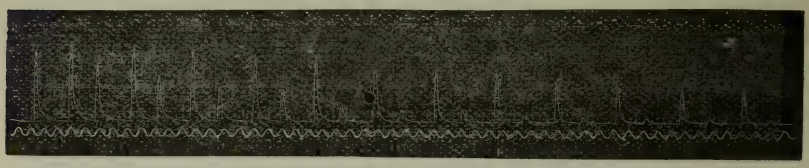


Fig. 9. Secousses d'un gastrocnémien exsangue et curarisé de *R. temporaria*, obtenues par excitation au moyen de courants ascendants d'une durée d'environ 0″,2. — Différence d'intensité des deux courants établie au moyen de deux rhéostats à vis placés entre le muscle et le contact b_1 ou b_2. — 1 Daniell. — Contact par cuivre. — Diapason $\frac{1}{10}$ de seconde. On remarquera que les secousses déterminées par le courant le plus faible, qui à l'origine ne

[1]) On peut les enregistrer comme celles du premier courant, à l'aide du même électro-aimant, en enroulant autour du noyau de fer deux spirales distinctes, dont l'une fait partie du premier circuit, l'autre du second. Alors, toutefois, il y a à tenir compte du danger que des actions d'induction, exercées par les deux spirales l'une sur l'autre, n'interviennent dans les phénomènes.

sont qu'un peu plus petites que les autres, décroissent beaucoup plus vite qu'elles en hauteur, tant absolument que relativement.

h) Excitation intermittente par des décharges d'induction dirigées dans le même sens ou en sens alternatif, les décharges, soit de fermeture, soit d'interruption, étant masquées à volonté (voir: „Pr. d. c. c." II. 2. p. 430).

Fig. 10.

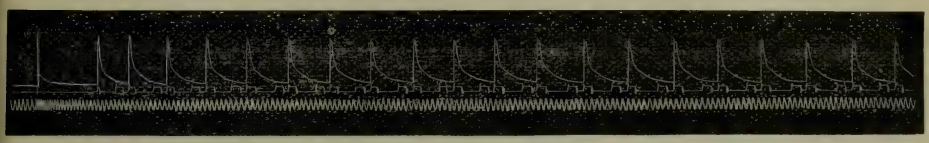


Fig. 11.

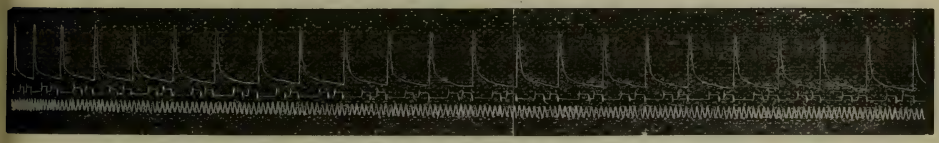
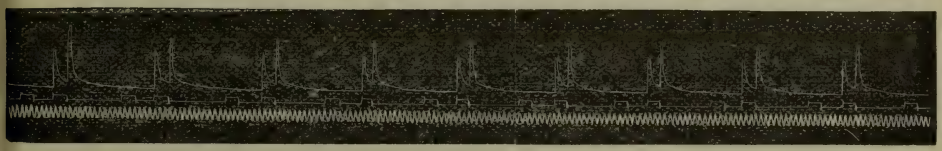


Fig. 12.



Secousses d'un gastrocnémien non empoisonné de *R. temporaria*, obtenues au moyen de l'excitation par des décharges de fermeture dirigées dans le même sens (fig. 10), par des courants de rupture dirigés dans le même sens (fig. 11), ou par des courants de fermeture et de rupture dirigés en sens alternatif (fig. 12). — Le courant d'un élément Daniell passe par la spirale primaire d'un appareil à traîneau de du Bois-Reymond et Bowditch, par l'appareil à marquer (courbe moyenne) et par $a\,b_1$; le circuit secondaire est formé par la spirale secondaire, le muscle et $a\,b_2$. Contact par brosse. 12 paires de bouchons. — Enregistrement des $\frac{1}{10}$ de seconde. De la fig. 12 il ressort que les décharges de fermeture ont l'action la plus faible.

i) Excitation intermittente par des décharges d'induction de rupture dirigées en sens alternatif au moyen du commutateur (fig. 2 et 3, Pl. VIII), les courants de fermeture étant masqués par le rhéotome.

Fig. 13.

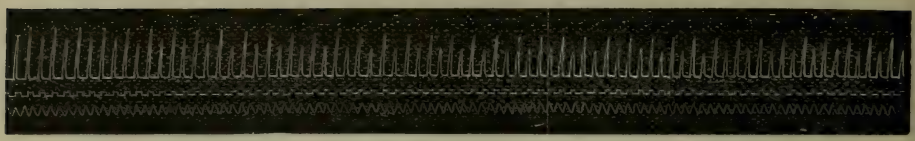


Fig. 13. Excitation d'un gastrocnémien de *R. temporaria* traversé par le sang. Fréquence des excitations environ 8 par seconde — Le courant descendant donne des secousses plus petites. Malgré la fréquence assez grande, le commutateur ne faillit pas. La figure ne représente qu'environ la onzième partie de l'expérience entière, qui s'acheva sans le moindre dérangement dans le fonctionnement de l'appareil.

L'appareil, avec dispositif pour contact par mercure, platine et cuivre (36 bouchons) et avec commutateur, est livré, au prix de 135 florins, par M. D. B. Kagenaar, mécanicien de l'Institut physiologique d'Utrecht.

SUR UN PROBLÈME RELATIF

À LA VARIATION SIMULTANÉE DE COURANTS ÉLECTRIQUES DANS UN SYSTÈME DE CONDUCTEURS LINÉAIRES

PAR

J. BOSSCHA.

Dans le premier des deux mémoires qui précèdent, [1]) M. Engelmann propose un arrangement de conducteurs linéaires pour effectuer, au moyen de ce qu'il a appelé le principe du conducteur commun, des variations simultanées dans les courants de ces conducteurs. Les problèmes qu'il examine sont compris dans un autre, plus général, qu'on pourrait formuler comme il suit:

Construire un système de n *conducteurs linéaires, dans lequel les résistances et les forces électromotrices se trouvent distribuées de manière que, en fermant et en rompant un contact dans un des conducteurs, on fasse varier les courants dans les* $n-1$ *autres entre deux valeurs, données pour chacun des conducteurs.*

J'en fais suivre ici la solution, qui peut offrir quelque intérêt pratique.

2. Remarquons d'abord, qu'en fermant ou rompant un contact on peut non seulement introduire dans le système, ou en exclure, un conducteur avec la force électromotrice qu'il contient, mais aussi, sans que le conducteur cesse de faire partie du système, faire varier soit sa résistance seule, soit la résistance en même temps que la force électromotrice.

---

[1]) *Archiv. Néerl.* T. XXVI p. 423.

Dans le conducteur *dabcf* du réseau de la figure 1, le contact des points *a* et *c* diminuera la résistance d'une valeur qu'on peut régler au moyen du fil *abc*, et si cette partie du circuit contient un rhéomoteur *e*, la force éléctromotrice de celui-ci se trouvera en même temps exclue du système. Au moyen d'une dérivation, appliquée aux pôles du rhéomoteur, on peut encore régler, d'une manière continue, la variation de la force électromotrice que produira le contact dans le circuit *dabcf*; cette variation sera négative ou positive selon que le rhéomoteur *e* agit dans le même sens que la force électromotrice placée en e_1, ou en sens opposé.

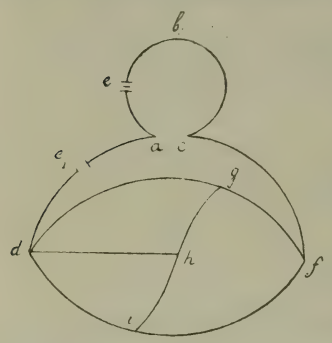


Fig. 1.

Une variation de force électromotrice sans variation simultanée de la résistance ne peut rigoureusement s'obtenir qu'en faisant agir une force électromotrice extérieure, c'est-à-dire en employant des courants d'induction, lorsque, par exemple, le fil *abc* constitue le conducteur secondaire d'un transformateur qui contiendrait le contact dans le fil primaire. Toutefois, au point de vue pratique, on peut toujours réaliser la même condition avec une approximation suffisante en employant, dans le circuit *abc* même, un rhéomoteur *e* dont la résistance est insensible par rapport aux parties *da* et *cf* du circuit.

On reconnaît même facilement que, pour résoudre le problème, il faudra nécessairement se servir d'un contact comme *a c* et qu'une rupture du circuit *dabcf* ne pourra pas conduire au but. En effet, après l'interruption de ce fil il ne resterait, au point *d*, que les conducteurs *gd*, *hd*, *id*, pour lesquels, d'après une propriété connue, la somme des courants dirigés vers *d* doit être nulle, ce qui constitue entre ces courants une équation de condition, incompatible avec les valeurs supposées arbitraires, entre lesquelles doit varier chacune des intensités.

3. Cette dernière remarque suffit aussi à déterminer la forme du système; car chaque point de rencontre, tel que d, g, h, i ou f, donnera lieu à une équation de la forme :

$$\Sigma\ (i) = 0.$$

Lorsque m est le nombre de ces points, celui des équations de condition indépendantes qu'on pourra former ainsi sera $m-1$. Par conséquent, on ne pourra donner arbitrairement que $n-m+1$ intensités.

Il en résulte, que le seul système qui peut satisfaire aux conditions du problème sera celui pour lequel $m = 2$, c'est-à-dire un faisceau de conducteurs, réunis bouts par bouts, comme le montre la figure 2.

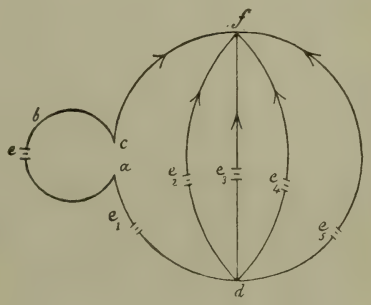


Fig. 2.

4. Pour exprimer, dans ce système, les intensités $i_1, i_2, i_3 \ldots i_n$ dans les conducteurs $1, 2, 3 \ldots n$, en fonction des résistances $r_1, r_2, r_3 \ldots r_n$ et des forces électromotrices $e_1, e_2, e_3 \ldots e_n$, nous considérerons tous les courants, de même que les forces électromotrices, comme positifs lorsqu'ils sont dirigés de d vers f. Nous désignons, de plus, par R la résistance du faisceau entier pour un courant extérieur, qui entrerait en d et sortirait par f, et par R_1 la même résistance après qu'on a supprimé le conducteur 1; c'est-à-dire nous faisons :

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_3} \ldots\ldots + \frac{1}{r_n};$$

$$\frac{1}{R_1} = \frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_3} \ldots\ldots + \frac{1}{r_n},$$

d'où il suit:

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{r_1} = \frac{R_1 + r_1}{R_1\, r_1}.$$

Cela posé, les équations de Kirchhoff pourront s'écrire comme il suit:

$$i_1 = -i_2 - i_3 \ldots\ldots - i_n \ldots\ldots\ldots (a)$$

$$\left.\begin{array}{l} i_1 r_1 - i_2 r_2 = e_1 - e_2 \\ i_1 r_1 - i_3 r_3 = e_1 - e_3 \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ i_1 r_1 - i_n r_n = e_1 - e_n, \end{array}\right\} \ldots\ldots\ldots\ldots (b)$$

et l'intensité i_1 se calculera en prenant la somme des équations (b) après avoir divisé la première par r_2, la deuxième par r_3, et ainsi de suite. En ayant égard à l'équation (a) on obtient ainsi:

$$\frac{i_1 r_1}{R_1} + i_1 = \frac{e_1 - e_2}{r_2} + \frac{e_2 - e_3}{r_3} + \ldots\ldots + \frac{e_1 - e_n}{r_n},$$

ou

$$i_1 = \frac{R}{r_1}\left(\frac{e_1 - e_2}{r_2} + \frac{e_1 - e_3}{r_3} + \ldots\ldots + \frac{e_1 - e_n}{r_n}\right).$$

En raison de la symétrie du système, on aura de même pour l'intensité i_p dans un conducteur d'ordre p:

$$i_p = \frac{R}{r_p}\left(\frac{e_p - e_1}{r_1} + \frac{e_p - e_2}{r_2} + \ldots\ldots \frac{e_p - e_{p-1}}{r_{p-1}} + \frac{e_p - e_{p+1}}{r_{p+1}} \ldots\ldots \right.$$

$$\left. \ldots\ldots + \frac{e_p - e_n}{r_n}\right) \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (c)$$

Comme le terme $\frac{R}{r_p}\frac{e_p - e_p}{r_p}$ qui manque est nul, nous pourrons représenter l'intensité dans un conducteur quelconque par la formule:

$$i_p = \frac{R}{r_p} \Sigma\left(\frac{e_p - e}{r}\right) \ldots\ldots\ldots\ldots (d)$$

où la sommation doit s'étendre depuis $e = e_1$ et $r = r_1$ jusqu'à $e = e_n$ et $r = r_n$.

Les formules (c) ou (d) ont l'avantage de se prêter à un calcul facile, quel que soit le nombre des conducteurs.

5. Il est clair que, les intensités i_2, i_3, $i_4 \ldots\ldots i_n$, et par suite aussi i_1, étant données, on pourra toujours, avec des valeurs r_1, $r_2 . r_3 \ldots r_n$ arbitrairement choisies, déterminer $e_1 - e_2$,

$e_1 - e_3, \ldots e_1 - e_n$ de manière qu'il soit satisfait aux équations (b). Au moyen de ces équations, on peut donc obtenir une distribution de forces électromotrices qui réalisera, dans chacun des conducteurs l'une des deux valeurs entre lesquelles doit varier l'intensité du courant.

Il ne reste donc plus qu'à chercher les conditions auxquelles doivent satisfaire les résistances $r_1, r_2, r_3 \ldots r_n$, ainsi que les variations Δr_1 et Δe_1 produites par le contact $a\,c$, pour obtenir dans chaque conducteur la seconde valeur.

6. Désignons par Δi_2, $\Delta i_3 \ldots$, Δi_n les variations d'intensité produites par Δr_1 et Δe_1 ; les équations (a) et (b) donneront :

$$\Delta i_1 = -\Delta i_2 - \Delta i_3 \ldots - \Delta i_n \ldots\ldots\ldots (e)$$

$$\left.\begin{array}{l} (i_1 + \Delta i_1)\,\Delta r_1 + r_1 \Delta i_1 - r_2\,\Delta i_2 = \Delta e_1 \\ (i_1 + \Delta i_1)\,\Delta r_1 + r_1 \Delta i_1 - r_3\,\Delta i_3 = \Delta e_1 \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ (i_1 + \Delta i_1)\,\Delta r_1 + r_1 \Delta i_1 - r_n\,\Delta i_n = \Delta e_1 \end{array}\right\} \ldots (f)$$

d'où il suit :

$$r_2\,\Delta i_2 = r_3\,\Delta i_3 = r_4\,\Delta i_4 \ldots = r_n\,\Delta i_n = -R_1\,\Delta i_1 \ldots (g)$$

On voit que les variations Δi_2, $\Delta i_3 \ldots \Delta i_n$ sont toutes de même signe par rapport à une même direction des courants. Si donc, parmi les variations simultanées que le contact ac doit effectuer, il y en a quelques-unes qui renforcent le courant, d'autres qui le font baisser, il faudra qu'à l'origine les courants $i_2, i_3 \ldots i_n$ soient dirigés en sens contraires dans les deux groupes.

7. En appliquant aux équations (e) et (f) le même procédé qui nous a servi à résoudre les équations (a) et (b), on trouve

$$(i_1 + \Delta i_1)\,\Delta r_1 + (r_1 + R_1)\,\Delta i_1 = \Delta e_1 \ldots, \ldots (h)$$

Les équations (g) et (h), combinées avec (a) et (b), constituent la solution du problème.

Les équations (b), qui ne contiennent que les différences des forces électromotrices $e_2, e_3 \ldots e_n$ avec e_1, laissent indéterminées leurs valeurs individuelles. C'est une conséquence de

la forme du système. D'après une propriété connue, on peut dans chaque système, sans modifier les intensités, introduire, dans tous les conducteurs qui se rencontrent en un même point, des forces électromotrices égales et de même direction par rapport à ce point. Comme dans le système de la figure 2 tous les conducteurs se rencontrent au même point, on pourra augmenter ou diminuer de quantités égales les forces électromotrices dans tous les fils du système, sans que les intensités varient.

Il en résulte qu'on peut toujours faire disparaître la force électromotrice dans un der conducteurs 2, 3 ... n, ou faire $e_1 = 0$.

L'équation (g) ne détermine que le rapport des résistances $r_2, r_3 \ldots r_n$; le rapport de l'une d'entre elles avec r_1 peut être choisi arbitrairement.

Enfin, l'équation (h) ne donne comme condition qu'une relation entre Δr_1 et Δe_1. L'une de ces variations restant indéterminée, le problème admet une infinité de solutions.

8. Un exemple montrera la marche du calcul. Soit proposé de faire varier simultanément, par la manipulation d'un contact dans la branche 1,

dans les conducteurs:	2	3	4	5,
les intensités de:	2	8	0	0,
à:	0	10	2	8,

et inversement.

On remarquera d'abord que le courant devra diminuer en 2, lorsqu'il augmente en 3, 4 et 5. D'après la remarque de la fin du § 6, il faut donc faire i_2 négatif, lorsque i_3, i_4 et i_5 sont positifs. Les intensités initiales seront ainsi:

$$i_2 = -2, \quad i_3 = +8, \quad i_4 = 0, \quad i_5 = 0, \quad \text{d'où } i_1 = -6.$$

Les variations seront:

$$\Delta i_2 = 2, \quad \Delta i_3 = 2, \quad \Delta i_4 = 2, \quad \Delta i_5 = 8, \quad \text{d'où } \Delta i_1 = -14.$$

D'après l'équation (g), les résistances r_2, r_3, r_4, r_5 doivent être inversement proportionnelles aux variations Δi_2, Δi_3, Δi_4, Δi_5. On pourra donc poser:

$$r_2 = 4, \quad r_3 = 4, \quad r_4 = 4, \quad r_5 = 1.$$

La résistance r_1 peut être choisie arbitrairement. Nous ferons :

$$r_1 = 2.$$

Cela posé, les équations (b) donnent:

$$\left.\begin{array}{l} -6.2 + 2.4 = e_1 - e_2 = -4 \\ -6.2 - 8.4 = e_1 - e_3 = -44 \\ -6.2 - 0.4 = e_1 - e_4 = -12 \\ -6.2 - 0.1 = e_1 - e_5 = -12. \end{array}\right\} \ldots\ldots (i)$$

On a de plus:

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{2} + \frac{1}{4} + \frac{1}{4} + \frac{1}{4} + 1 = \frac{9}{4}$$

$$\frac{1}{R_1} = \frac{1}{4} + \frac{1}{4} + \frac{1}{4} + 1 = \frac{7}{4}$$

$$R = \frac{4}{9}, \quad R_1 = \frac{4}{7} \ldots\ldots\ldots (k)$$

L'équation (h) devient ainsi:

$$-20\,\Delta r_1 - 36 = \Delta e_1.$$

On pourra choisir soit Δr_1, soit Δe_1 selon les convenances de l'expérimentateur.

Le plus simple sera de ne faire varier que la résistance. Dans ce cas le rhéomoteur e devient superflu, de sorte que, en faisant aussi, d'après la remarque du § 7, $e_1 = 0$, on n'aura pas besoin d'introduire dans le circuit 1 aucun rhéomoteur.

Avec $\Delta e_1 = 0$, la dernière équation donne

$$\Delta r_1 = -1{,}8.$$

Si, avec des chiffres moins simples que ceux de cet exemple, ou voulait contrôler le calcul, on se servirait des équations (c) ou (d) pour vérifier les valeurs de i_1 i_2 etc. et de $i_1 + \Delta i_1$, $i_2 + \Delta i_2$ etc. A cet effet, on dressera au moyen des équations (i) le tableau suivant:

$e =$	$e_1 - e$	$e_2 - e$	$e_3 - e$	$e_4 - e$	$e_5 - e$
e_1	0	+ 4	+ 44	+ 12	+ 12
e_2	— 4	0	+ 40	+ 8	+ 8
e_3	— 44	— 40	0	— 32	— 32
e_4	— 12	— 8	+ 32	0	0
e_5	— 12	— 8	+ 32	0	0

Avec $R = \frac{4}{9}$, $r_1 = 2$, $r_2 = 4$, $r_3 = 4$, $r_4 = 4$, $r_5 = 1$, on a ainsi:

$$i_1 = \frac{4}{9} \cdot \frac{1}{2}\left(-\frac{4}{4} - \frac{44}{4} - \frac{12}{4} - \frac{12}{1}\right) = -6$$

$$i_2 = \frac{4}{9} \cdot \frac{1}{4}\left(+\frac{4}{2} - \frac{40}{4} - \frac{8}{4} - \frac{8}{1}\right) = -2$$

$$i_3 = \frac{4}{9} \cdot \frac{1}{4}\left(+\frac{44}{2} + \frac{40}{4} + \frac{32}{4} + \frac{32}{1}\right) = +8$$

$$i_4 = \frac{4}{9} \cdot \frac{1}{4}\left(+\frac{12}{2} + \frac{8}{4} - \frac{32}{4} + 0\right) = 0$$

$$i_5 = \frac{4}{9} \cdot 1\left(+\frac{12}{2} + \frac{8}{4} - \frac{32}{4} + 0\right) = 0.$$

Après fermeture du contact on a: $r_1 + \Delta r_1 = 0{,}2$, d'où:

$$\frac{1}{R + \Delta R} = \frac{1}{0{,}2} + \frac{1}{4} + \frac{1}{4} + \frac{1}{4} + 1, \quad R + \Delta R = \frac{4}{27},$$

ce qui donnera:

$$i_1 + \Delta i_1 = \frac{4}{27} \cdot \frac{1}{0{,}2}\left(-\frac{4}{4} - \frac{44}{4} - \frac{12}{4} - \frac{12}{1}\right) = -20$$

$$i_2 + \Delta i_2 = \frac{4}{27} \cdot \frac{1}{4}\left(+\frac{4}{0{,}2} - \frac{40}{4} - \frac{8}{4} - \frac{8}{1}\right) = 0$$

$$i_3 + \Delta i_3 = \frac{4}{27} \cdot \frac{1}{4}\left(+\frac{44}{0{,}2} + \frac{40}{4} + \frac{32}{4} + \frac{32}{1}\right) = +10$$

$$i_4 + \Delta i_4 = \frac{4}{27} \cdot \frac{1}{4}\left(+\frac{12}{0{,}2} + \frac{8}{4} - \frac{32}{4} + 0\right) = +2$$

$$i_5 + \Delta i_5 = \frac{4}{27} \cdot 1\left(+\frac{12}{0{,}2} + \frac{8}{4} - \frac{32}{4} + 0\right) = +8.$$

9. Avec $\Delta e_1 = 0$, l'équation (h) peut prendre la forme

$$-\frac{\Delta i_1}{i_1} = \frac{\Delta r_1}{r_1 + \Delta r_1 + R_1},$$

qui montre que pour faire décroître numériquement l'intensité i_1, il faut que Δr_1 soit positif. Comme la fermeture du contact rend toujours Δr_1 négatif, on ne pourra donc pas, à contact ouvert, réaliser le groupe de valeurs qui donne pour i_1 la plus forte des deux intensités. S'il y avait intérêt à remplir cette dernière condition, il faudrait recourir à une variation simultanée de r_1 et de e_1. Dans notre exemple, on pourrait faire, entre autres,

$$\Delta r_1 = +\frac{1}{10},$$

$$\Delta e_1 = -38.$$

10. La plus grande diminution de la résistance r_1 est évidemment :

$$\Delta r_1 = -r_1.$$

Elle donnerait, dans notre exemple,

$$\Delta e_1 = +4.$$

A mesure que Δr_1 approche de $-r_1$, les points de contact a, c (fig. 2) se trouveront plus près de d et f. A la limite, a et c coïncideront avec d et f, et le conducteur 1 sera par ce contact entièrement séparé du système. Pour que le contact produise la variation $\Delta e_1 = +4$, il faut donc que la valeur e_1 soit elle-même -4. Les forces électromotrices e_2, e_3, e_4, e_5 sont, dans ce cas, déterminées isolément, savoir : $e_2 = 0$, $e_3 = +40$, $e_4 = +8$, $e_5 = +8$.

Le contact de d et f décompose le système en cinq circuits fermés, se touchant seulement au point double df, et dans lesquels les intensités sont exprimées par :

$$i_1 = \frac{e_1}{r_1} = -2, \; i_2 = \frac{e_2}{r_2} = 0, \; i_3 = \frac{e_3}{r_3} = 10,$$

$$i_4 = \frac{e_4}{r_4} = 2, \; i_5 = \frac{e_5}{r_5} = 8.$$

Cette solution particulière est semblable à celle de M. Engelmann. Un interrupteur à faible résistance ou un manipulateur de Morse, servant à opérer alternativement la jonction ou la séparation des deux points d et f, constituerait le conducteur commun de cet auteur. La disposition que M. Engelmann a proposée peut, en effet, servir à résoudre le problème général, pourvu, toutefois, qu'on y ajoute un nouveau conducteur qui doit remplir le rôle de notre circuit 1, afin de satisfaire à la condition que, à contact ouvert, les intensités dans tous les autres conducteurs puissent avoir des valeurs arbitrairement données.

11. Lorsque les variations que doivent subir les intensités $i_2, i_3 \ldots i_n$ sont proportionnelles à ces intensités mêmes, les équations de condition (g) conduisent à:

$$i_2 r_2 = i_3 r_3 \ldots\ldots = i_n r_n = - i_1 R_1,$$

d'où il suit que dans ce cas et lorsque les intensités sont de de même signe, les forces électromotrices $e_2, e_3 \ldots e_n$, déterminées par les équations (b), sont toutes égales entre elles. On peut donc les supprimer en les remplaçant par une force électromotrice unique, égale mais de signe contraire, introduite dans le conducteur 1.

12. Lorsque, pour une des deux positions de l'interrupteur, le courant doit être nul dans deux ou plusieurs des conducteurs 2, 3 ... n, il faudra que les forces électromotrices y soient égales, parce que ces deux conducteurs, p, q, forment une figure fermée fournissant l'équation:

$$i_p r_p - i_q r_q = e_p - e_q,$$

qui, pour $i_p = 0$ et $i_q = 0$, donne $e_p = e_q$.

Si donc le courant doit être nul dans tous les conducteurs 2, 3, ... n, en même temps, toutes les forces électromotrices $e_2, e_3 \ldots e_n$ doivent être égales et peuvent être supprimées; ce cas est évidemment compris dans celui du paragraphe précédent. Il a ceci de particulier que la rupture du conducteur 1 même pourrait être appliquée pour réaliser l'un

des groupes de valeurs des intensités. [1]) Mais il n'y aurait aucune utilité à se servir de ce moyen; au contraire, on augmenterait l'inconvénient que causent, dans le jeu de l'interrupteur, les étincelles dues aux extra-courants. C'est, en effet, un avantage pratique réel de la disposition du contact *a c*, ou de *d f*, qu'elle laisse subsister dans les deux positions de l'interrupteur le circuit 1 qui, n'ayant pas besoin de contenir d'autre appareil qu'un élément voltaïque, ne produira lui-même qu'un extra-courant très faible; il pourra servir à laisser écouler les extra-courants des conducteurs 2, 3....*n*, sans que ces courants se déchargent sous forme d'étincelles aux électrodes de l'interrupteur.

---

[1]) On voit facilement qu'on obtient ainsi la disposition employée par M. Engelmann (p. 424, I. 1), avec cette différence que les rhéomoteurs de forces égales dans tous les circuits sont remplacés par un seul rhéomoteur, introduit dans le conducteur commun.

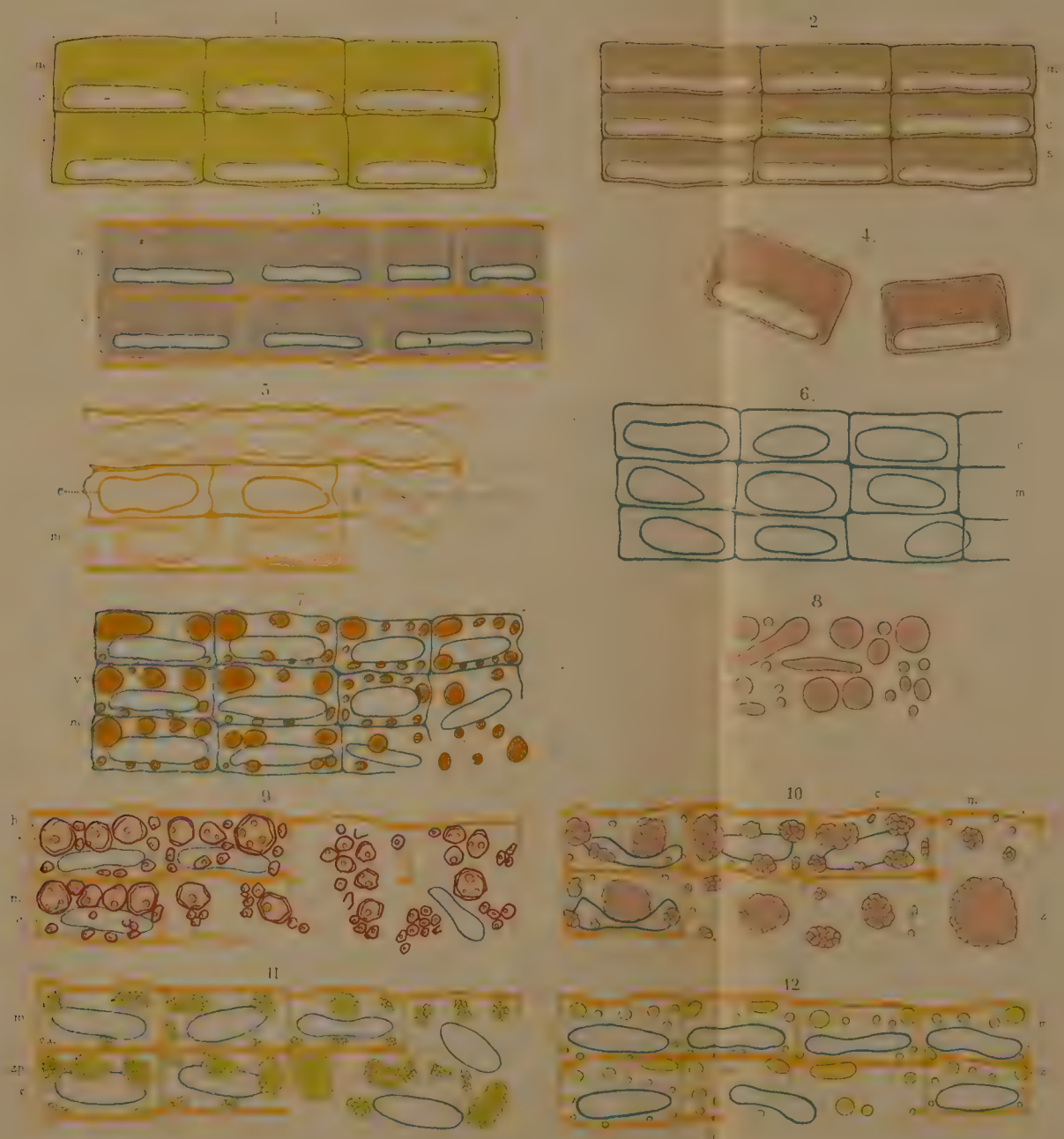
A CORRIGER.

---

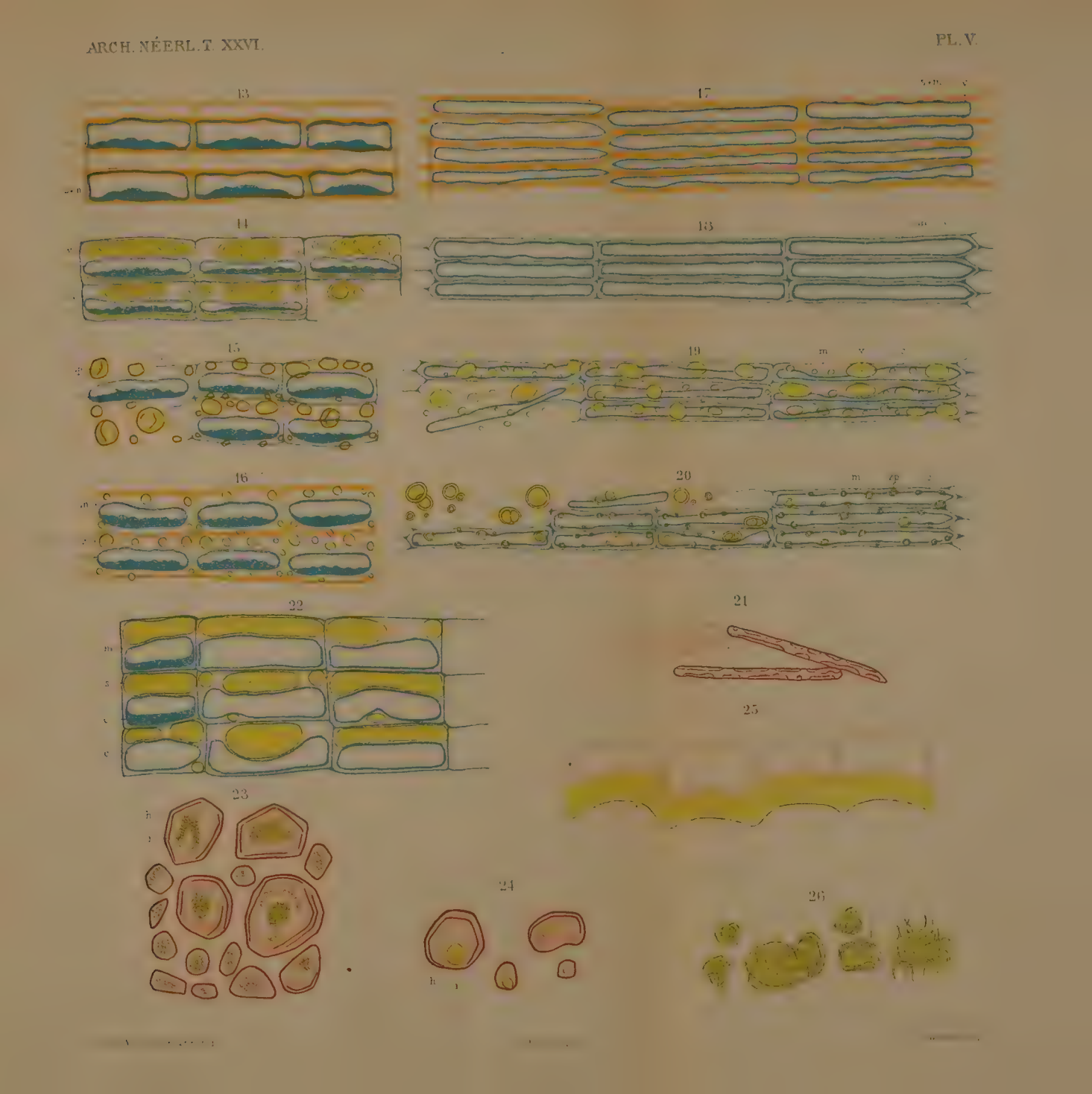
p. 277, ligne 55, *supprimez le mot* qui.

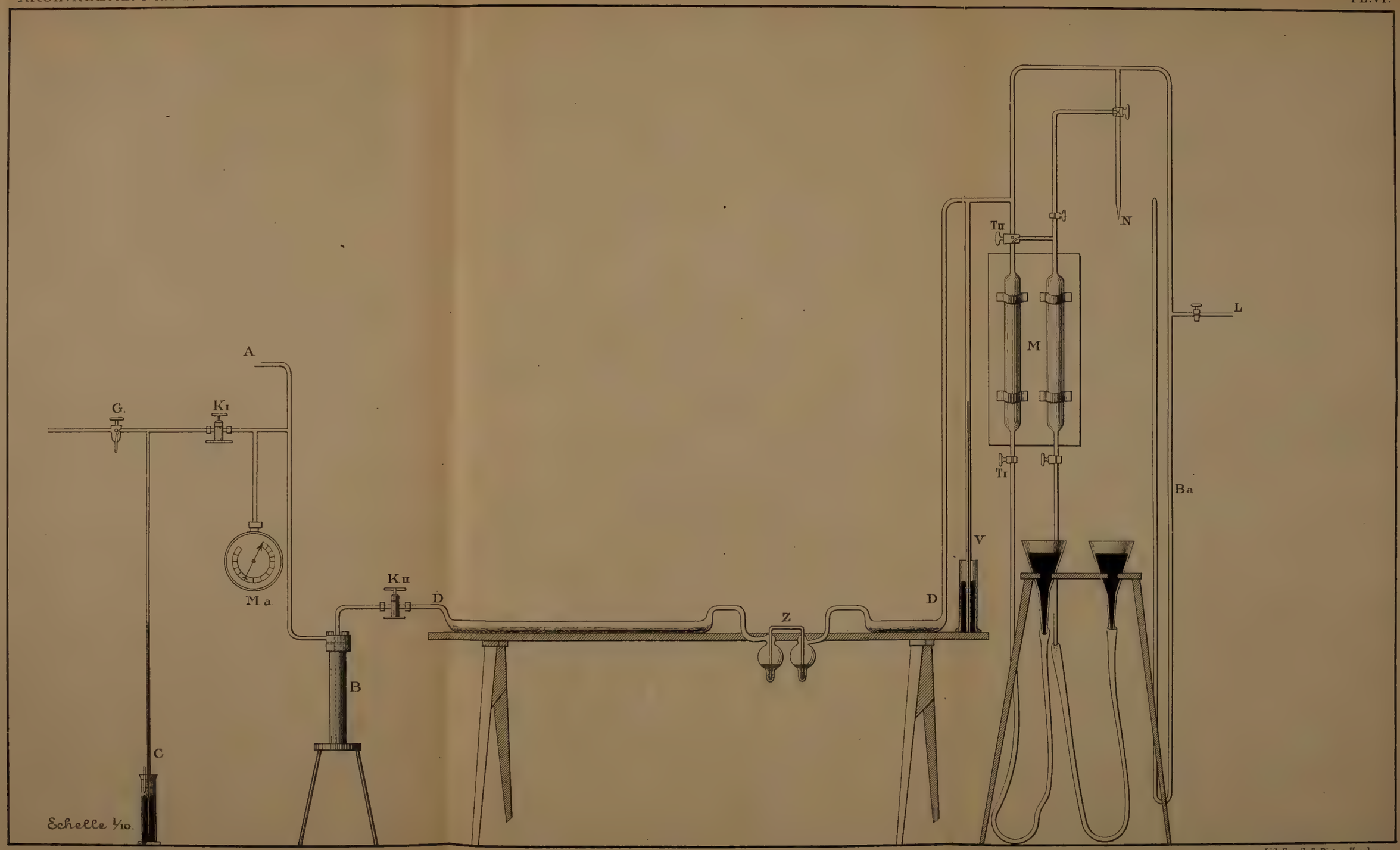
p. 281, „ 14, *au lieu de* assez, *lisez* assez forte.

p. 282, „ 1, „ „ „ inscriptive „ inscriptrice.

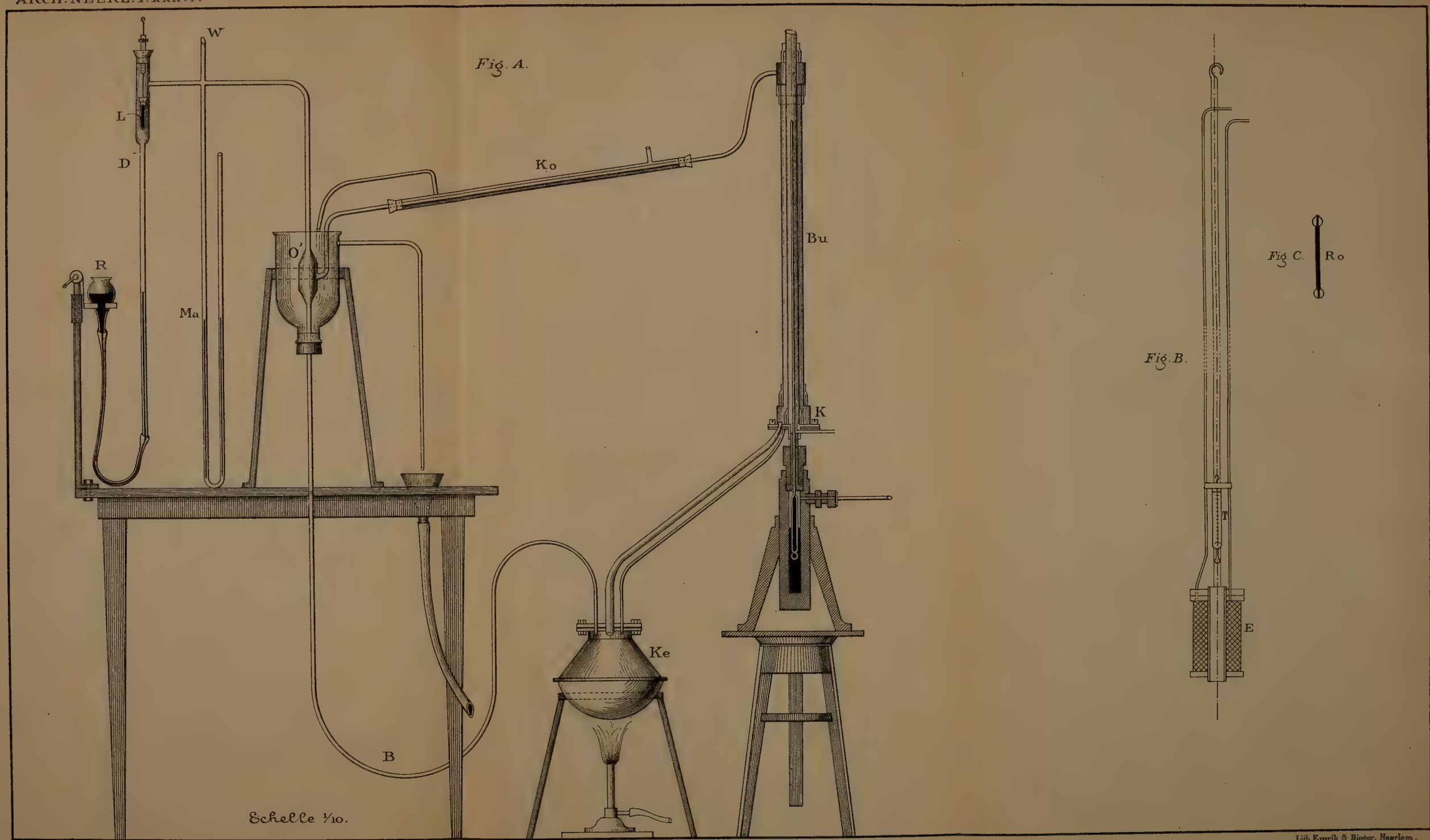


P.W.M. Trap impr. A.J. Wendel lith.


13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26



Lith. Emrik & Binger, Haarlem.



Lith. Emrik & Binger, Haarlem.

Fig. 1.

Fig. 2a.

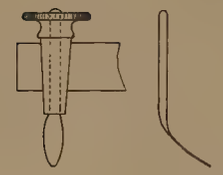


Fig. 3.

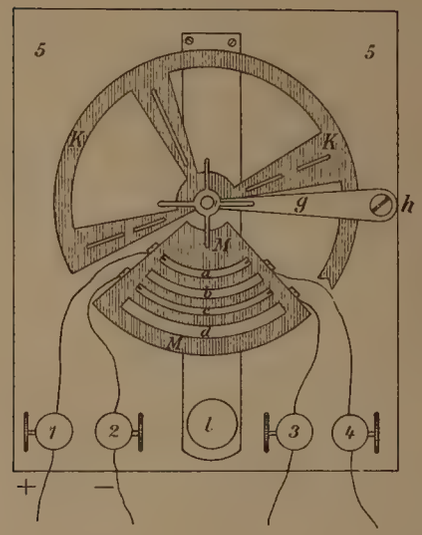
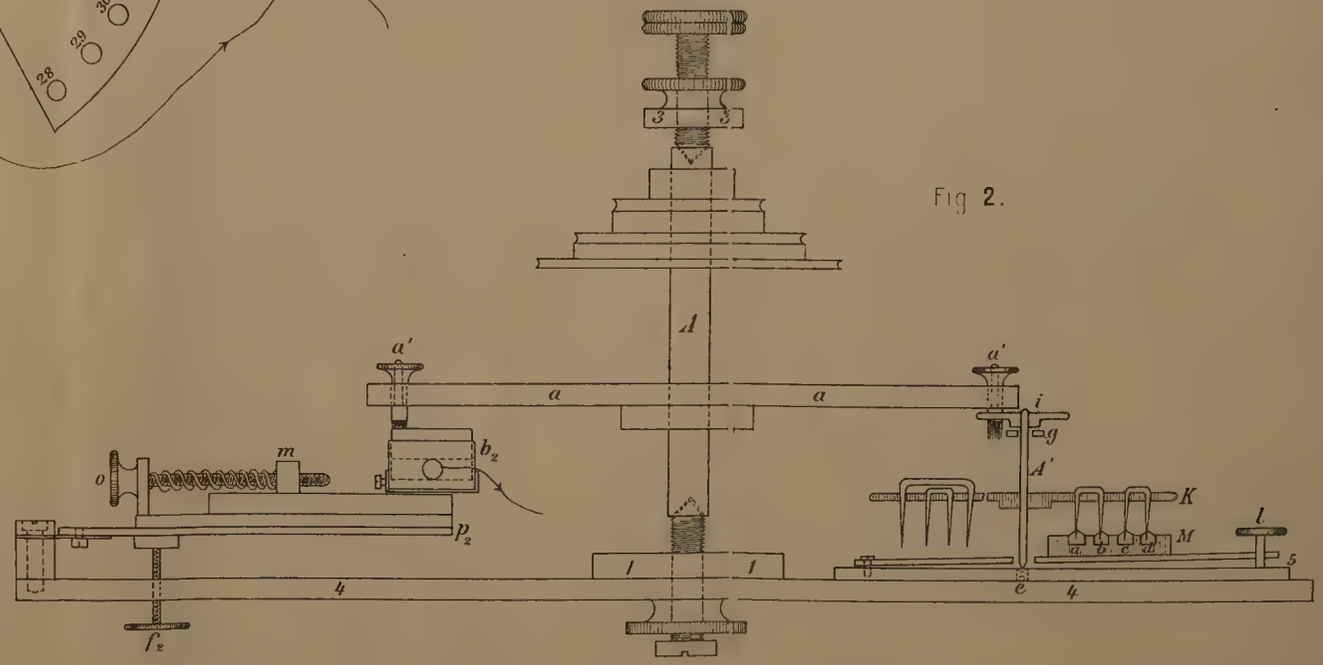


Fig. 2.



Lith. Anst. v. F. Wirtz, Darmstadt.

U. HOLZER
BINDER
BOSTON, MASS.